

Carboxonium-Verbindungen in der Kohlenhydratchemie, XXXI<sup>1)</sup>

## Acyloxonium-Umlagerungen an Cyclopentantetraolen

Hans Paulsen\* und Oke Brauer

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Hamburg,  
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

Eingegangen am 26. April 1976

Tetra-*O*-pivaloyl-1,3/2,4-cyclopentantetraol (7) reagiert mit  $\text{SbCl}_5$  zu einem Gemisch von Pivaloxonium-Ionen, aus dem sich das Ion 12 als einheitliches  $\text{SbCl}_5^{\ominus}$ -Salz kristallin gewinnen läßt. Ausgehend von 12 werden die Äquilibrierungen des Tetraolsystems NMR-spektroskopisch und durch Produktanalyse verfolgt. Es liegen Gleichgewichte der drei Ionen  $4 \rightleftharpoons 5 \rightleftharpoons 6$  und der Ionen  $11 \rightleftharpoons 12$  vor, bei denen schnelle 1,2-Acyloxonium-Umlagerungen stattfinden. Beide Gleichgewichte und das nicht äquilibrierbare Ion 10 sind zusätzlich durch 1,3-Acyloxonium-Umlagerungen verbunden. Das Ion 11 zeichnet sich durch eine besondere Neigung zu 1,3-Umlagerungsschritten aus.

Carboxonium Compounds in Carbohydrate Chemistry, XXXI<sup>1)</sup>

## Acyloxonium Rearrangements of Cyclopentantetraoles

Tetra-*O*-pivaloyl-1,3/2,4-cyclopentantetraole (7) reacts with  $\text{SbCl}_5$  to yield a mixture of pivaloxonium ions, from which the ion 12 can be obtained crystalline as homogeneous  $\text{SbCl}_5^{\ominus}$  salt. Starting with 12, the equilibrations of the tetraole system are studied by n. m. r. spectroscopy and by product analysis. Equilibria of the three ions  $4 \rightleftharpoons 5 \rightleftharpoons 6$  and the two ions  $11 \rightleftharpoons 12$  with fast 1,2-acyloxonium rearrangements are observed. Both equilibria and the non-equilibratable ion 10 are additionally connected via 1,3-acyloxonium rearrangements. The ion 11 has a special tendency for 1,3-rearrangement steps.

In einer vorhergehenden Untersuchung<sup>2)</sup> hatten wir eine Acetoxonium-Verbindung des 1,2,4/3-Cyclopentantetraols (3a)<sup>3,4)</sup> dargestellt und hieran eine intramolekulare Umlagerung beobachtet<sup>2)</sup>. Sehr viel besser lassen sich, wie wir jetzt fanden, die Pivaloylverbindungen der Cyclopentantetraole untersuchen. Hierbei zeigte sich, daß die Wege der Umlagerungen erheblich komplexer sind als wir zuerst annahmen, und daß bei diesem System neben 1,2- auch 1,3-Acyloxonium-Umlagerungen<sup>1)</sup> auftreten können.

Als Ausgangsprodukt wurde das Tetrapivalat 7 des 1,3/2,4-Cyclopentantetraols (1a)<sup>3)</sup> gewählt. Dieses läßt sich in Methylenchlorid mit  $\text{SbCl}_5$  zu einem Gemisch von Pivaloxonium-Verbindungen umsetzen. Da mit  $\text{SbCl}_5$  nur *trans*-Gruppierungen unter Nachbargruppenreaktion reagieren, sind aus 7 die folgenden Produkte zu erwarten:

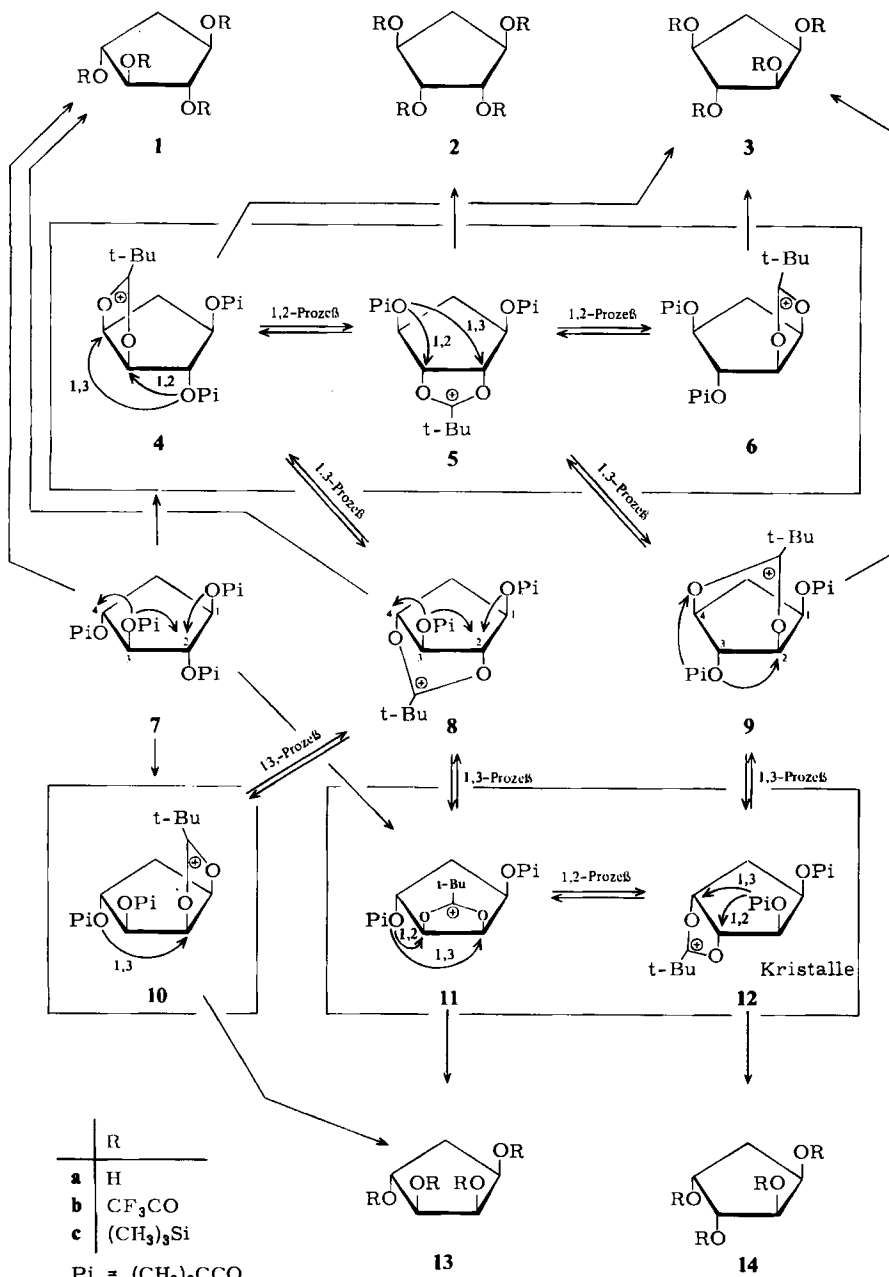
<sup>1)</sup> XXX. Mitteil.: H. Paulsen und O. Brauer, Chem. Ber. 110, 331 (1977), vorstehend.

<sup>2)</sup> H. Paulsen und H. Behre, Chem. Ber. 104, 1299 (1971).

<sup>3)</sup> H. Z. Sable, Th. Anderson, B. Tolbert und Th. Posternak, Helv. Chim. Acta 46, 1157 (1963).

<sup>4)</sup> B. Tolbert, R. Steyn, J. A. Franks und H. Z. Sable, Carbohydr. Res. 5, 62 (1967).

a) Angriff der 3-OPi-Gruppe auf C-4 unter Abspaltung von 4-OPi liefert das Ion 4. Dieses kann unter Nachbargruppenreaktion zum Ion 5 und weiter zum Ion 6 umlagern. Über 1,2-Umlagerungsschritte besteht also ein Gleichgewicht der Ionen  $4 \rightleftharpoons 5 \rightleftharpoons 6$ , welches als „Dreiergleichgewicht“ bezeichnet werden soll.



b) Angriff der 3-OPi-Gruppe auf C-2 unter Abspaltung von 2-OPi führt zum Ion 11. Auch dieses kann in einem 1,2-Prozeß zum Ion 12 umlagern. Es besteht also ein Gleichgewicht  $11 \rightleftharpoons 12$ , welches als „Zweiergleichgewicht“ bezeichnet wird.

c) Angriff der 1-OPi-Gruppe auf C-2 und Abspaltung von 2-OPi liefert das Ion 10. Dieses kann durch 1,2-Umlagerungsschritte nicht weiter umlagern und wird daher als „nicht äquilibrierbares Ion“ bezeichnet.

Es ist also erkennbar, daß durch  $SbCl_5$ -Reaktion mit 7 alle sechs möglichen 1,2-Pivaloxonium-Ionen des Cyclopentantetraols entstehen können. Die charakteristischen zusammenhängenden Ionen im „Dreiergleichgewicht“, „Zweiergleichgewicht“ und „nicht äquilibriertes Ion“ wurden im Formelschema entsprechend umrandet. Natürlich sind auch entsprechende Nachbargruppenreaktionen ausgehend von 2-OPi und 4-OPi möglich. Diese führen aber zu identischen oder racemischen Ionen, die den Fällen a), b) und c) entsprechen, und die nicht weiter zu berücksichtigen sind.

Die Untersuchung eines derartigen Gemisches von Pivaloxonium-Ionen erfolgt in der Weise, daß das Gemisch mit Wasser hydrolysiert wird. Hierbei entstehen unter *cis*-Öffnung der 1,3-Dioxolan-2-ylum-Ringdie entsprechenden partiell acylierten Cyclopentantetraole, die anschließend vollständig entacyliert werden. Auf diese Weise werden aus 4 und 6 (Enantiomere) 3a, aus 5 das Tetraol 2a und aus 12 das Tetraol 14a erhalten. Nur die beiden Ionen 10 und 11 liefern beide das gleiche Tetraol 13a und sind daher durch Produktanalyse nicht zu unterscheiden. Die quantitative Analyse der Cyclopentantetraole erfolgte gaschromatographisch. Hierfür sind allerdings zwei Analysengänge notwendig, da von den Trifluoracetaten die Tetraole 3b und 14b (Phase QF-1; 140°C) und von den Trimethylsilylethern die Tetraole 3c und 13c (Phase XE-60; 115°C) nicht trennbar sind. Durch Differenzbildung sind dann alle fünf isomeren Tetraole bestimmbar.

Von den Reaktionen des Tetrapivalats 7 mit  $SbCl_5$  in Methylenchlorid wurde zunächst nach 2 h bei 0°C und dann in weiteren Zeitabständen bei Raumtemp. eine Probe analysiert. Nach 20 h ließ sich mit  $CCl_4$  ein Salz ausfällen. Die Salzfallung und das Filtrat wurden gleichfalls getrennt untersucht. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Tab. 1. Gaschromatographisch ermittelte Zusammensetzung (%) der durch Hydrolyse der Reaktionsprodukte von 7 mit  $SbCl_5$  erhaltenen Cyclopentantetraol-Gemische

Tetrole: 1	2	3	13	14	Reaktionszustand
90	1	6	1.5	1.5	2 h bei 0°C
52	2	23	17	6	4 h (2 h bei Raumtemp.)
51	2	23	17	7	6 h
50	3	25	12	10	8 h
17	3	23	22	35	Salzfallung
74	2	20	3	1	Mutterlauge

Der beträchtliche Anteil an 1 (50% bei 8 h) rührt vom nicht umgesetzten Ausgangsmaterial 7 her, das offenbar in erheblichem Maße ein  $SbCl_5$ -Addukt bildet, das unter den Bedingungen nicht weiterreagiert. Den höchsten Anteil an Pivaloxonium-Ionen (25% bei 8 h) machen die Ionen 4 + 6 aus, die beide das Tetrol 3 liefern. Die Nachbargruppenreaktion unter Abspaltung von 4-OPi oder 1-OPi bei 7 dürfte somit bevorzugt sein, was auch verständlich ist. Der geringe Anteil von 2 (3% bei 8 h) zeigt, daß in dem Dreier-

gleichgewicht  $4 \rightleftharpoons 5 \rightleftharpoons 6$  das Ion **5** am instabilsten ist. Auch vom Ion **12** wird ein relativ hoher Anteil (10% bei 8 h) gefunden. Das Ion **12** kann nicht direkt aus **7** entstanden sein, sondern nur über das Ion **11**. Der Anteil von **10** und **11** ist nicht zu unterscheiden, da beide **13** bei der Hydrolyse liefern.

Bemerkenswert ist die Zusammensetzung bei der Salz-fällung (Tab. 1). Hier ist der Anteil des Pivaloxonium-Ions **12** mit 35% am höchsten. Das  $\text{SbCl}_6^-$ -Salz dieses Ions zeichnet sich offenbar durch geringe Löslichkeit aus. Durch sorgfältiges Umkristallisieren läßt sich das Pivaloxonium-Salz **12** weiter anreichern und schließlich in langen Nadeln rein gewinnen. Das Produkt liefert nach der Hydrolyse nur **14**. Damit steht ein Pivaloxonium-Salz der Cyclopentantetraol-Reihe für Äquilibrierungsversuche zur Verfügung. Gleichzeitig liefert es den Schlüssel zur Klärung der komplexen NMR-Spektren der im Gleichgewicht stehenden Ionen.

Im NMR-Spektrum des Gemisches der Kationen sind von den Protonen des Cyclopentanringes als Multipletts zu erkennen: Methin-Protonen am 1,3-Dioxolan-2-ylum-Ring bei  $\delta = 6.6-6.0$ , Ringmethin-Protonen an den OPi-Gruppen bei  $5.8-5.2$  und Ringmethylprotonen bei  $3.1-2.7$  ppm. Von Interesse sind aber nur die *tert*-Butyl-Protonen der Pivaloxonium- ( $1.62-1.59$  ppm) und Pivaloylgruppen ( $1.27-1.18$  ppm), die bei sehr starker Dehnung (50-Hz-Skala) getrennt und zugeordnet werden können. Es ergeben sich hier die in Tab. 2 angeführten sechs Signale.

Tab. 2. Chemische Verschiebung der *tert*-Butyl-Signale der Pivaloxonium-Verbindungen (20°C) und ihrer Coaleszenzsignale bei 105°C, bezogen auf TMS als Standard. Abstände der Signale in Hz zum Signal ①

Signale	①	②	③	④	⑤	⑥	Co1	Co2	Co3	Co4
$\delta$ [ppm]	1.62	1.59	1.27	1.24	1.21	1.18	1.50	1.33	1.29	1.22
$\nu$ [Hz]	0	1.60	20.85	22.45	24.40	25.30	6.4	17.2	19.5	23.3

Die Zuordnung der sechs Signale läßt sich von den bereits vermessenen Spektren<sup>5)</sup> der Pivaloxonium-hexachloroantimonate der beiden isomeren 1,2,3/- und 1,2/3-Cyclopentantriole ableiten. Es lassen sich daraus die folgenden Regeln aufstellen:

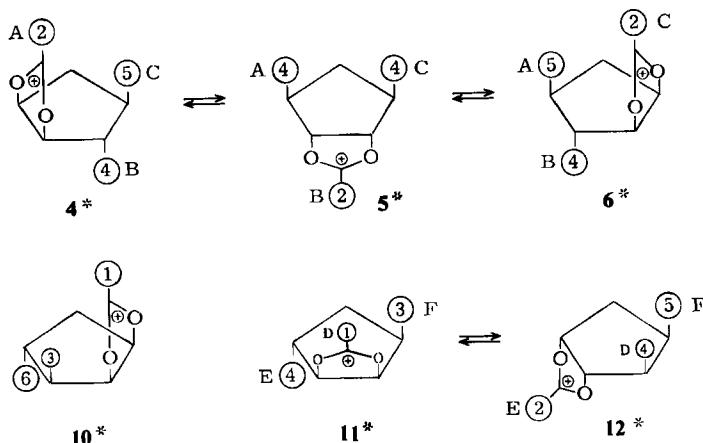
- Das Signal einer Pivaloxoniumgruppe erscheint bei niedrigerem Feld, wenn eine Pivaloylgruppe in  $\alpha$ -Stellung *cis*-ständig angeordnet ist.
- Das Signal einer  $\alpha$ -ständigen Pivaloylgruppe erscheint bei niedrigerem Feld, wenn sie *cis*-ständig zu einer Pivaloxoniumgruppe steht.
- Das Signal einer  $\beta$ -ständigen Pivaloylgruppe wird genauso beeinflusst wie in  $\alpha$ -Stellung.

Wendet man diese drei Regeln auf die möglichen Pivaloxonium-Ionen **4-6** und **10-12** an, so kommt man zu einer Zuordnung der sechs *tert*-Butylsignale, wie sie in den Formeln **4\***-**6\*** und **10\***-**12\*** angegeben wird. Dabei geben die Nummern an den Substituenten an, wie das jeweilige *tert*-Butylsignal in die in der Tab. 2 angeführte Reihenfolge (①-⑥ von tiefem zu hohem Feld) einzuordnen ist. Z. B. tritt das Pivaloxonium-Signal des Ions **10\*** und des Ions **11\*** als Signal ① auf.

Löst man das kristalline reine Pivaloxonium-Salz **12** bei Raumtemp. in Nitromethan auf, so beobachtet man bereits unmittelbar danach alle sechs *tert*-Butylsignale. Offenbar

<sup>5)</sup> H. Paulsen und H. Behre, Chem. Ber. **104**, 1281 (1971).

sind unter diesen Bedingungen schon weitgehende Umlagerungsreaktionen vollzogen. Erst wenn man **12** bei  $-40^{\circ}\text{C}$  in Nitromethan löst, beobachtet man die gemäß **12\*** für **12** zu erwartenden drei Signale ②, ④ und ⑤ (s. Abb. untere Reihe links). Bei dieser Temp. sind die sekundären Umlagerungsreaktionen noch weitgehend eingefroren.



Von der  $-40^{\circ}\text{C}$ -Probe ausgehend ist es jetzt möglich, alle Umlagerungsreaktionen NMR-spektroskopisch zu verfolgen, die bei laufender Temperaturerhöhung einsetzen. Eine derartige Untersuchungsfolge von  $-40$  bis  $+105^{\circ}\text{C}$  ist in der Abb. wiedergegeben. Parallel hierzu wurde von völlig gleich behandelten Proben bei den entsprechenden Temperaturen nach der Hydrolyse eine gaschromatographische Produktanalyse durchgeführt. Diese Werte (Tab. 3) ergeben in Kombination mit den NMR-Spektren ein übersichtliches vollständiges Bild über die Umlagerungen, die an dem Cyclopentantetraol-System ablaufen.

Bei  $-40^{\circ}\text{C}$  liegt weitgehend das Ausgangs-Ion **12** zu 88% vor. Ein kleiner Anteil von 12% des Ions **11** ist aber schon zugegen (Tab. 3), was auch an den Schultern ① und ③ im Spektrum erkennbar ist, die gemäß **11\*** dem Ion **11** zuzuordnen sind. Bereits bei  $-40^{\circ}\text{C}$  beginnt also die 1,2-Acyloxonium-Umlagerung  $\mathbf{11} \rightleftharpoons \mathbf{12}$  einzusetzen. Bei  $-25^{\circ}\text{C}$  hat sich das Zweiergleichgewicht  $\mathbf{11} \rightleftharpoons \mathbf{12}$  weitgehend eingestellt. Die Signale ① und ③ von **11** treten deutlich hervor, und der Anteil von **11** ergibt sich aus dem Hydrolysenprodukt **13** zu etwa 24%.

Schon ab  $-10^{\circ}\text{C}$  beginnend wächst bei  $+5^{\circ}\text{C}$  als neues Signal ⑥ heraus unter gleichzeitiger Zunahme von ①. Das Signal ⑥ kann aber gemäß **10\*** nur dem nicht äquilibrierbaren Ion **10** zugeordnet werden. Der Anstieg von ① deutet ebenfalls auf einen Anteil von **10**. Die Ionen **10** und **11** können bei der Produktanalyse nicht getrennt erfaßt werden, da beide **13** bei der Hydrolyse liefern. Der sehr starke Anstieg von **13** bei  $+5^{\circ}\text{C}$  (Tab. 3) auf 46% steht aber mit dem NMR-Befund in guter Übereinstimmung, denn dieser Anstieg wird in erster Linie auf einen höheren Anteil von **10** zurückzuführen sein.

Die Bildung des Ions **10** ist äußerst überraschend, da **10** durch einen 1,2-Umlagerungsprozeß aus **11** und **12** nicht gebildet werden kann. Man muß schon einen 1,3-Umlagerungsprozeß annehmen, dessen Existenz jetzt an einfachen Modellsubstanzen bewiesen worden

ist<sup>1)</sup>. Das Ion 11 könnte in einem 1,3-Prozeß, der hier offenbar sehr leicht ablaufen kann, in das 1,3-Dioxan-2-ylum-Ion 8 übergeführt werden, aus dem durch Ringöffnung an C-2 dann das nicht äquilibrierbare Ion 10 entsteht. Überraschend ist, daß der 1,3-Prozeß sich bereits bei diesen niedrigen Temperaturen in einem derartigen Ausmaß vollzieht. Bei weiterer Temperaturerhöhung auf +20°C nimmt der Anteil an 10 noch zu, was an dem Ansteigen der Signale ①, ③ und ⑥ sichtbar ist.

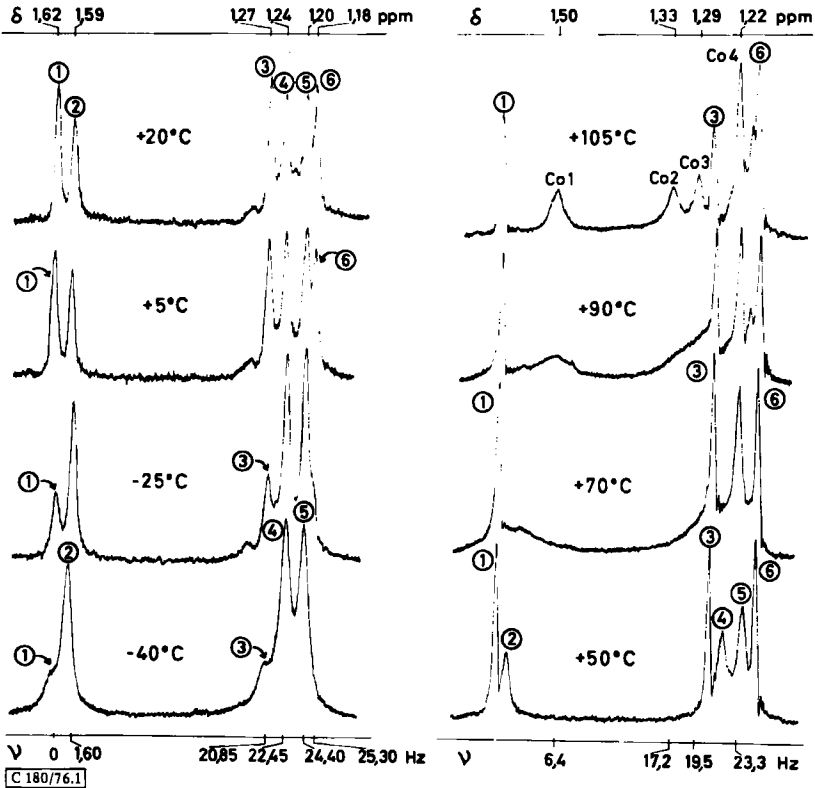


Abb.: Ausschnitte aus den NMR-Spektren der Äquilibrierung des Pivaloxonium-hexachloroantimonats 12 in  $\text{CD}_3\text{NO}_2$  bei verschiedenen Temperaturen. Nur *tert*-Butyl-Signale sind sichtbar. Innerer Standard TMS

Bei den Proben von  $-25$  bis  $+20^\circ\text{C}$  (Tab. 3) wird in kleineren Anteilen (5–7%) auch das Tetraol 3 gefunden. 3 kann aber nur aus den Ionen 4 oder 6 entstehen, die dem Dreiergleichgewicht  $4 \rightleftharpoons 5 \rightleftharpoons 6$  angehören. Eine Verbindung zwischen Zweiergleichgewicht und Dreiergleichgewicht durch 1,2-Umlagerungsschritte ist aber nicht möglich. Ein Überspringen vom Zweiergleichgewicht zum Dreiergleichgewicht, wie es hier offenbar geschehen ist, kann nur durch einen 1,3-Prozeß erfolgen. So kann das aus 11 in einem 1,3-Schritt gebildete Ion 8, das schon für das Auftreten von 10 verantwortlich gemacht wurde, an C-4 unter Bildung von 4 geöffnet werden. Ein anderer Weg des Übergangs zwischen beiden Gleichgewichten wäre ein 1,3-Schritt des Ions 12 zum Ion 9. Dieses kann entweder

zu 12 zurückreagieren oder liefert bei Ringöffnung an C-2 das Ion 5, welches das Mittelstück des Dreiergleichgewichts darstellt. Das Auftreten von 4 bzw. 6 zeigt, daß bei Raumtemperatur außer zur Bildung von 10 noch weitere 1,3-Umlagerungsprozesse einsetzen.

Tab. 3. Gaschromatographisch ermittelte prozentuale-Zusammensetzung der Cyclopentantetraol-Gemische, die sich aus den Hydrolysaten der Äquilibrierung des Pivaloxonium-SbCl<sub>6</sub>-Salzes 12 ergeben

Tetraol:	1	2	3	13	14	Zeit nach der Auflösung
Kristalle	0	0	0	0	100	—
–40°C	0	0	0	12	88	45 min
–25°C	0	0	6	24	69	75 min
+5°C	0	0	7	46	47	135 min
+20°C	0	0	5	51	44	165 min
+55°C	0	2	5	48	45	—
+70°C	1	6	27	36	30	—
+85°C	1	8	30	36	25	—
+100°C	2	8	35	32	23	—

Bei weiterer Temperaturerhöhung über +55 zu +85°C nehmen die Ionen des Dreiergleichgewichts 4 + 6 mit 30% stark zu (Tab. 3). Auch das Mittelstück des Dreiergleichgewichtes 5 wird jetzt mit 8% gefunden, erkenntlich an dem Anteil des Tetraols 2, das durch Hydrolyse aus 5 entsteht. In diesem Temperaturbereich finden offensichtlich intensive Umlagerungen zwischen Zweier- und Dreiergleichgewicht über 1,3-Prozesse statt, so daß jetzt alle sechs möglichen Ionen zugegen sind und sich in ihren Anteilen gemäß ihrer thermodynamischen Stabilität über die Gleichgewichte einstellen. Vom Tetraol 1 wird nur eine sehr geringe Menge (ca. 1%) gefunden. Dies besagt, daß ein 1,3-Dioxan-2-ylum-Ion wie 8 eine wesentlich geringere Stabilität besitzt, so daß es sich während der 1,3-Umlagerungsschritte nicht anreichern kann.

Im NMR-Spektrum treten bei weiterer Temperaturerhöhung sehr starke Veränderungen auf, die schon bei +50°C am Zurückgehen der Signale ② und ④ erkennbar sind (Abb. rechts). Die Veränderungen beruhen darauf, daß die Umlagerungen innerhalb des Zweier- und Dreiergleichgewichtes jetzt schnell werden im Vergleich zur NMR-Zeitskala. Dies führt zur Linienverbreiterung und Coaleszenz der beteiligten Signale. Verfolgt man die Signale auf der Abb. von +50 bis +105°C, so ist als besonders charakteristisch zu erkennen, daß die Signale ①, ③ und ⑥ bis +105°C unverändert scharf verbleiben. Diese Signale kommen dem nicht äquilibrierbaren Ion 10 zu, welches durch 1,2-Prozesse nicht umlagern kann. Es ist nur durch 1,3-Prozesse über das Ion 8 mit dem Ion 11 verbunden. Da im Spektrum bei +105°C die Signale von 10 keine Linienverbreiterung aufweisen, kann man schließen, daß unter den gegebenen Bedingungen der 1,3-Prozeß sehr viel langsamer als der 1,2-Prozeß ist.

Das Zweiergleichgewicht sollte bei schnellem Austausch drei Coaleszenzsignale, das Dreiergleichgewicht dagegen zwei Coaleszenzsignale liefern. Im Spektrum +105°C (Abb.) sind deutlich vier Coaleszenzsignale zu erkennen, die bei Temperaturerhöhung neu herausgewachsen sind. Zwei Signale fallen offensichtlich zusammen. Da die Lage der Coaleszenzsignale von dem Molenbruch der beteiligten Komponenten abhängt, besteht

die Möglichkeit, aus der Signallage die Gleichgewichtsverteilung der Komponenten zu errechnen. Dieses ist besonders für das Zweiergleichgewicht von Interesse, da der Anteil des Ions **11** nicht bestimmbar war, sondern nur die Summe der Ionen **10** und **11** ermittelt.

Beim Zweiergleichgewicht  $11 \rightleftharpoons 12$  sind, wie aus  $11^* \rightleftharpoons 12^*$  ersichtlich ist, durch Austauschvorgänge aus den Signalen ① und ④ (Kombination D), ④ und ② (Kombination E) und ③ und ⑥ (Kombination F) je ein Coaleszenzsignal zu erwarten. Ordnet man das Coaleszenzsignal Co2 (17.2 Hz, Tab. 2) der Kombination D zu, so errechnet sich das Gleichgewichtsverhältnis  $11 \rightleftharpoons 12$  wie 24 : 76. Dieses Ergebnis ist mit den anderen Signalkombinationen zu überprüfen. Bei dem angegebenen Verhältnis würde die Kombination E ein Coaleszenzsignal von 6.6 Hz und die Kombination F ein Coaleszenzsignal von 23.5 Hz liefern. Die gefundenen Coaleszenzsignale Co1 (6.4 Hz) und Co4 (23.3 Hz) (Tab. 2) stimmen hiermit gut überein. Dem Zweiergleichgewicht sind somit die Coaleszenzsignale Co1, Co2 und Co4 zuzuordnen.

Für das Dreiergleichgewicht sind die Mengenverhältnisse gaschromatographisch bestimmbar (Tab. 3). Man kann hieraus die Lage der zu erwartenden Coaleszenzsignale berechnen. Aus  $4^* \rightleftharpoons 5^* \rightleftharpoons 6^*$  ist ersichtlich, daß jeweils drei Signalkombinationen zu einem Coaleszenzsignal gemischt werden müssen. Es sind dies ②, ④ und ⑤ (Kombination A), ④, ② und ④ (Kombination B) sowie ⑤, ④ und ② (Kombination C). Die Kombinationen A und C müssen zum gleichen Coaleszenzsignal führen. Die Rechnung hierfür liefert den Wert 15 Hz, der mit Co2 (17.2 Hz) nur unbefriedigend übereinstimmt. In Co2 dürften sich aber zwei Coaleszenzsignale der beiden Gleichgewichte überlagern. Die Berechnung von Kombination B liefert einen Wert von 19 Hz, der mit Co3 (19.5) übereinstimmt und der allein dem Dreiergleichgewicht zugeordnet werden kann.

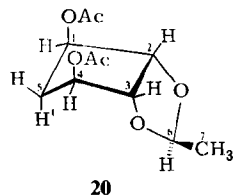
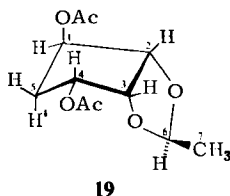
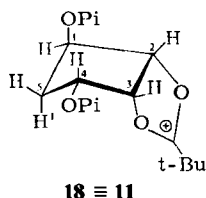
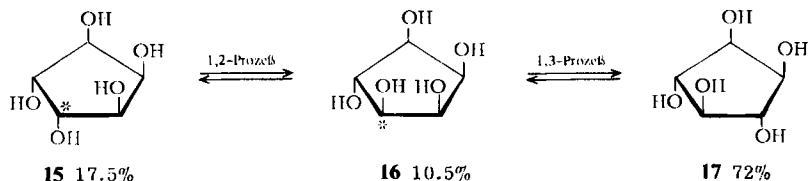
Nachdem somit auch die Gleichgewichtsverhältnisse des Zweiergleichgewichts bekannt sind, können die Gleichgewichtsverhältnisse für alle Ionen bei der Hochtemperatur-äquibrierung (+100 bis 105°C) angegeben werden:  $4$  (18%)  $\rightleftharpoons$   $5$  (8%)  $\rightleftharpoons$   $6$  (18%) und  $11$  (7%)  $\rightleftharpoons$   $12$  (23%) und  $10$  (25%). Es fällt auf, daß gerade die beiden Ionen **5** und **11** deutlich instabiler sind, bei denen der 1,3-Dioxolan-2-ylum-Ring zwischen den beiden anderen Substituenten steht. Wir glauben, daß kaum sterische, sondern elektronische Gründe hier maßgebend sind. Es war gefunden worden, daß elektronenabgebende Substituenten den kationischen Ring in der Regel stabilisieren<sup>6)</sup>. Die zweifache Nachbarschaft der elektronenabziehenden Pivaloylgruppen müßte demnach die Ionen **5** und **11** stärker destabilisieren als alle anderen Ionen.

Das sich heraushebende Ion ist aber ohne Zweifel **11**, da es bereits bei 0°C eine zügige 1,3-Umlagerung eingehen kann. Es ist von allen Ionen das instabilste und damit energiereichste, was seiner erhöhten Reaktionsfähigkeit zu Gute kommt. Von Interesse ist hier der Vergleich mit den Untersuchungen von *Angyal* und *Lutrell*<sup>7)</sup>, die mit dem Cyclopentanpentaol **15** eine Äquibrierung in 95 proz. Essigsäure bei Gegenwart von Schwefelsäure durchführten und hierbei eine Gleichgewichtsverteilung von 17.5% **15**, 10.5% **16** und 72% **17** beobachteten. Die Umwandlung von **15** zu **16** ist durch einen normalen 1,2-Prozeß gut zu erklären, wobei die Konfiguration am mit einem Stern gekennzeichneten C-Atom umgekehrt wird. Unverständlich ist die Bildung des in hohen Anteilen gefundenen Produktes **17**. Dessen Bildung könnte nur über einen 1,3-Prozeß aus **16** erfolgen. Vergleicht man aber die Struktur von **16** mit dem Ion **11**, so erkennt man die ähnliche Anordnung der Substituenten, die offenbar das Molekül für eine 1,3-Umlagerung besonders geneigt machen. Es würde das **8** entsprechende Ion entstehen, das dann **17** liefert.

<sup>6)</sup> H. Paulsen und R. Dammeyer, Chem. Ber. **109**, 1837 (1976).

<sup>7)</sup> S. J. Angyal und B. M. Lutrell, Austr. J. Chem. **23**, 1831 (1970).





Da die Besonderheit des Ions **11** darin bestehen könnte, daß es eine bevorzugte Konformation einnimmt, die für einen 1,3-Umlagerungsschritt günstig ist, haben wir als geeignete Vergleichssubstanz die Ethylidenverbindung **19** synthetisiert und hiervon NMR-spektroskopisch (270 MHz) die Konformation bestimmt. Es kann als sicher angesehen werden, daß **19** weitgehend die abgebildete „Envelope“-Konformation einnimmt, bei der C-5 und der Dioxolanring in *endo*-Stellung zueinander stehen. Dies folgt besonders aus der großen Diaxialkopplung  $J_{4,5'} = 11.8$  Hz. Aber auch die anderen Kopplungen  $J_{1,2} < 0.5$ ,  $J_{2,3} = 5.8$  und  $J_{3,4} = 5.8$  Hz stehen hiermit in guter Übereinstimmung. Ferner sind die zu erwartenden Fernkopplungen  $J_{2,5} = 1.6$  und  $J_{3,5} = 0.8$  Hz (W-Form) zu beobachten.

Nimmt man jetzt für das Ion **11** eine ähnliche bevorzugte Konformation an wie bei **19**, so kommt man für **11** zu der *endo*-Form **18**. Es ist nun erkennbar, daß in dieser Konformation die axiale OPi-Gruppe an C-1 den 1,3-Dioxolan-2-ylum-Ring an C-2, aber keineswegs sehr viel ungünstiger auch an C-3 nucleophil öffnen kann. Eine vergleichbare Konkurrenz von 1,2- und 1,3-Umlagerungsschritten und eine vergleichbare Reaktivität wird an diesem Modell durchaus verständlich.

Als weitere vergleichbare Ethylidenverbindung liegt auch das Tetraolderivat **20** bevorzugt in der *endo*-Konformation vor. Das NMR-Spektrum zeigt, daß die Verbindung voll symmetrisch ist, denn 1- und 4-H sowie 2- und 3-H weisen gleiche chemische Verschiebungen auf. Die Kopplungen  $J_{1,2} = J_{3,4} < 0.5$ ,  $J_{2,5} = J_{3,5} = 1.6$  Hz sind bestens mit der Konformation **20** vereinbar. Das Derivat **20** entspräche in seiner Konfiguration dem Ion **5**. Betrachtet man hieran jetzt die Möglichkeit von 1,2- und 1,3-Umlagerungsschritten, so ergibt sich, daß beim Ion **5** der 1,3-Umlagerungsschritt durch die axial-ständige OPi-Gruppe an C-4 behindert sein sollte, so daß dieser Schritt keineswegs so begünstigt ist wie bei **18**. Es sei noch daran erinnert, daß auch Bicyclo[3.1.0]hexan<sup>8)</sup> und 6-Oxabicyclo[3.1.0]hexan<sup>9)</sup> und ihre Derivate aus noch ungeklärten Gründen entsprechende *endo*-Konformationen bevorzugen.

<sup>8)</sup> P. K. Freeman, F. A. Raymond und M. F. Grostic, J. Org. Chem. 32, 24 (1967).

<sup>9)</sup> R. Steyn und H. Z. Sable, Tetrahedron 27, 4429 (1971).

Bei den Modellsubstanzen hatten wir gefunden<sup>1)</sup>, daß das Auftreten von 1,3-Umlagerungsschritten von der Art des Anions abhängig ist. Es wurde daher Tetra-*O*-acetyl-1,2,4/3-cyclopentantetraol (Tetraacetat von 3a) mit Trifluormethansulfonsäure (TFMS) in Nitromethan und mit flüssigem HF umgesetzt. In beiden Fällen wird in einer *cis*-Reaktion relativ schnell das 6 entsprechende Acetoxonium-Ion gebildet, und es stellt sich ein  $4 \rightleftharpoons 5 \rightleftharpoons 6$  entsprechendes Dreiergleichgewicht im Verhältnis 4 : 1 : 4 ein. Durch 1,3-Prozesse gebildete Produkte sind aber erst nach langen Reaktionszeiten in begrenzter Menge nachweisbar. Bei der TFMS-Reaktion finden sich nach 24 h 15%, bei der HF-Reaktion nach 8 Tagen 10% durch 1,3-Umlagerungsschritte gebildete Produkte. Irreguläre Umlagerungsschritte sind hier also kaum von Bedeutung.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* sei für die Hilfe bei den Untersuchungen gedankt. Herrn V. Sinnwell und Fräulein B. Wälder sind wir für die Hilfe bei der Interpretation der NMR-Spektren dankbar.

## Experimenteller Teil

Zu den allgemeinen Methoden und spektroskopischen Messungen vgl. Lit.<sup>1)</sup>.

*Tetra-O-pivaloyl-1,3/2,4-cyclopentantetraol* (7): Zu 18.5 g (0.138 mol) 1,3/2,4-Cyclopentantetraol<sup>3)</sup> in 260 ml absol. Pyridin gelöst werden unter Rühren und Eis/Kochsalz-Kühlung bei  $-5^{\circ}\text{C}$  100 g (0.826 mol) Pivaloylchlorid in 250 ml Pyridin getropft. Es wird 20 h bei Raumtemp. gerührt, auf Eis/Wasser gegossen, mit 800 ml  $\text{CHCl}_3$  versetzt und mit verd. Salzsäure bis zur sauren Reaktion ausgewaschen. Dann wird mit Wasser, gesätt.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung und anschließend mit Wasser gewaschen, die organische Phase über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet, i. Vak. eingedampft und das Produkt aus Isopropylalkohol/Wasser kristallisiert. Ausb. 50.6 g (78%), Schmp.  $57^{\circ}\text{C}$ .

$\text{C}_{25}\text{H}_{42}\text{O}_8$  (470.6) Ber. C 63.81 H 9.00 Gef. C 63.32 H 9.16

*Reaktion des Tetrapivalats 7 mit  $\text{SbCl}_5$* : Zu 2.35 g (5 mmol) 7 in 5 ml absol.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  werden in einer abgeschlossenen Apparatur unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre und Eis-Kühlung im Laufe von 0.5 h 1.5 g (5 mmol; 0.65 ml)  $\text{SbCl}_5$  in 2.5 ml absol.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  getropft. Nach den in Tab. 1 angegebenen Zeiten werden Proben für die GC-Analyse entnommen. Beim Stehenlassen über Nacht kristallisiert das Reaktionsgemisch. Es werden 5 ml absol.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zugegeben, um die Pivaloxonium-hexachloroantimonate zu lösen. Dann wird zur Fällung tropfenweise mit absol.  $\text{CCl}_4$  versetzt. Die Gesamtfällung aller Salze wird als ein weißes, amorphes Pulver erhalten. Dieses wird zur fraktionierten Kristallisation eingesetzt. Durch mehrfache Kristallisation aus absol.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wird das Pivaloxonium-hexachloroantimonat 12 in langen Nadeln erhalten. Ausb. 422 mg (12%), Schmp.  $50^{\circ}\text{C}$  (Zers.).

$[\text{C}_{20}\text{H}_{33}\text{O}_6]\text{SbCl}_6$  (703.9) Ber. C 34.12 H 4.72 Cl 30.22 Gef. C 34.90 H 4.50 Cl 29.90

*Gaschromatographische Analyse der Reaktions- und Isomerisierungsmischungen*: Für die GC-Untersuchungen der einzelnen Zustände werden jeweils zwei Proben von 0.5 ml entnommen und in eine Lösung von 2.5 g NaOAc in 10 ml Wasser bei  $0^{\circ}\text{C}$  eingetragen. Unter kräftigem Rühren wird 0.5 h hydrolysiert. Anschließend wird erschöpfend mit  $\text{CHCl}_3$  extrahiert, die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit Wasser gewaschen und anschließend über  $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Dann wird i. Vak. eingedampft, der Rückstand in absol. Methanol gelöst und mit katalytischen Mengen  $\text{NaOCH}_3$  1 h bei  $70^{\circ}\text{C}$  entacyliert. Die Neutralisation erfolgt mit saurem Ionenaustauscher. Danach wird die Methanol-Lösung i. Vak. eingedampft, der Rückstand 1 h an der Ölpumpe getrocknet und in die Derivate für die GC-Untersuchung übergeführt.

a) *Trifluoracetate*: Etwa 10 mg Cyclopentantetraol-Gemisch werden in 1 ml Trifluoressigsäure gelöst, 1 h bei Raumtemp. stehengelassen und i. Vak. eingedampft. Der Rückstand wird in 0.5 ml absol. Heptan gelöst und eingespritzt.

b) *Trimethylsilylether*: Etwa 10 mg Cyclopentantetraol-Gemisch werden mit 1 ml Pyridin/Hexamethyldisilazan/Trimethylsilylchlorid (17:2:1) 1 h stehengelassen. Anschließend wird i. Vak. das Pyridin abgezogen, mehrere Male mit absol. Toluol nachdestilliert, in absol. Heptan gelöst und eingespritzt.

Gaschromatograph: Perkin-Elmer F-20 mit Integrator Infrotronics CRS-204. Trifluoressigsäure: Kapillarsäule 50 m, Phase QF-1 bei 104°C. Retentionszeiten: **1b** 7.6; **2b** 7.8; **3b** und **14b** 8.9; **13b** 9.8. Trimethylsilylether: Gepackte Säule 2 m Phase XE-60 bei 115°C. Retentionszeiten: **2c** 3.2; **14c** 3.3; **3c** und **13c** 4.4; **1c** 4.6.

*1,4-Di-O-acetyl-2,3-O-ethyliden-1,2,3/4-cyclopentantetraol (19)*: 290 mg (0.848 mmol) *1,4-Di-O-benzoyl-1,2,3/4-cyclopentantetraol*<sup>3)</sup> werden in 2 ml Acetaldehyd-diethylacetal gelöst und nach Zugabe von 1 Tropfen Benzoylchlorid 5 h im offenen Gefäß auf ca. 90°C erwärmt. Nach beendeter Reaktion wird i. Vak. eingedampft, in absol. Methanol gelöst, mit katalytischen Mengen NaOCH<sub>3</sub> verseift, mit saurem Ionenaustauscher neutralisiert, abfiltriert, i. Vak. eingedampft, in 1 ml Pyridin gelöst und mit 0.5 ml Acetanhydrid wie üblich acetyliert. Nach der Aufarbeitung ergibt die SC-Reinigung (Ether/Petrolether 2:1) 53 mg (26%) farblose Kristalle, Schmp. 75.5–76.5°C.

NMR (270 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): 1-H δ = 5.09 d, 4-H 5.03 m, 6-H 4.64 q, 3-H 4.51 t, 2-H 4.07 dd, 5-H<sub>a</sub> 2.20 m, 5-H<sub>e</sub> 1.89 m, 7-H 1.19 d, OAc 1.67; 1.50 s ppm (*J*<sub>1,2</sub> < 0.5, *J*<sub>1,5a</sub> = 5.0, *J*<sub>1,5e</sub> = 0.8, *J*<sub>2,3</sub> = 5.8, *J*<sub>2,5e</sub> = 1.6, *J*<sub>2,4</sub> = 0.6, *J*<sub>3,4</sub> = 5.8, *J*<sub>3,5e</sub> = 0.8, *J*<sub>4,5a</sub> = 11.8, *J*<sub>4,5e</sub> = 6.2, *J*<sub>5,5'</sub> = 13.5, *J*<sub>6,7</sub> = 4.8 Hz).

C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub> (244.2) Ber. C 54.09 H 6.60 Gef. C 53.78 H 6.40

*1,4-Di-O-acetyl-2,3-O-ethyliden-1,4/2,3-cyclopentantetraol (20)*: 940 mg (7.01 mmol) *1,4/2,3-Cyclopentantetraol*<sup>4)</sup> werden in 5 ml Acetaldehyd-diethylacetal gelöst, mit 5 Tropfen Benzoylchlorid versetzt und im offenen Gefäß 1 h bei 70–80°C erhitzt. Es wird i. Vak. eingeengt und der Rückstand (1.2 g) einer SC-Trennung unterworfen (CHCl<sub>3</sub>/Aceton 7:3). Dabei werden 567 mg (51%) reine Ethylidenverbindung erhalten. Die Substanz enthält zu ca. 10% die *endo*-Form. Sie wird in 2 ml absol. Pyridin gelöst und in der üblichen Weise mit Acetanhydrid acetyliert. Der gewonnene Sirup liefert aus Methanol 622 mg (36%, bezogen auf das Tetraol), farblose Kristalle, Schmp. 83–85°C.

NMR (270 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): 1- und 4-H δ = 5.18, 2- und 3-H 4.34, 5-H 1.89, 5'-H 2.22, 6-H 4.62, 7-H (*exo*-CH<sub>3</sub>) 1.17, OAc 1.63 ppm (*J*<sub>1,2</sub> = *J*<sub>3,4</sub> < 0.5, *J*<sub>1,5</sub> = *J*<sub>4,5</sub> = 1.1, *J*<sub>1,5'</sub> = *J*<sub>4,5'</sub> = 5.4, *J*<sub>5,5'</sub> = 15.7, *J*<sub>2,5</sub> = *J*<sub>3,5</sub> = 1.6). CD<sub>3</sub>OD: 1- und 4-H δ = 5.03, 2- und 3-H 4.51, 5-H 1.94, 5'-H 2.35, 6-H 4.91, 7-H (*exo*-CH<sub>3</sub>) 1.30, (*endo*-CH<sub>3</sub>) 1.20, OAc 2.01 ppm.

C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub> (244.2) Ber. C 54.09 H 6.60 Gef. C 54.90 H 7.10

*Tetra-O-acetyl-1,2,4/3-cyclopentantetraol*: 1.02 g (7.6 mmol) *1,2,4/3-Cyclopentantetraol*<sup>4)</sup> werden in 20 ml absol. Pyridin gelöst, auf –10°C gekühlt und tropfenweise mit 4.6 g (47 mmol) Acetanhydrid versetzt. Nach 20 h bei Raumtemp. wird in der üblichen Weise aufgearbeitet. Kristallisation aus Isopropylalkohol ergibt 1.2 g (52%), Schmp. 84.5°C.

C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O<sub>8</sub> (302.1) Ber. C 51.68 H 5.96 Gef. C 51.67 H 6.05