

CARBOXONIUMVERBINDUNGEN IN DER KOHLENHYDRATCHEMIE, XVIII ¹⁾

" FRONT-SIDE-" UND " BACK-SIDE-PARTICIPATION " ZU ACYLOXONIUM-KATIONEN
DURCH EINWIRKUNG VON TRIFLUORMETHANSULFONSÄURE AUF POLYOLESTER

Hans Paulsen und Holger Meyborg

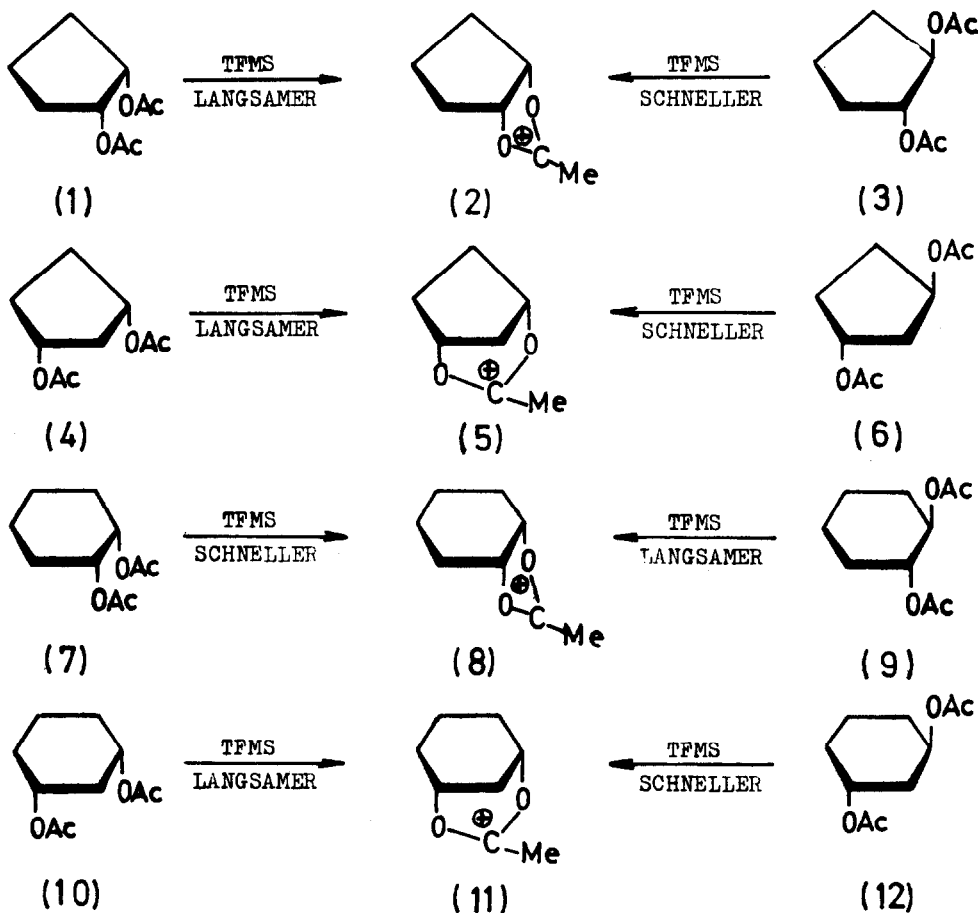
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Hamburg

(Received in Germany 9 August 1972; received in UK for publication 19 August 1972)

Mit SbCl_5 reagieren, wie wir fanden ²⁾, nur 1,2-trans- oder 1,3-trans-Diolester vom Typ 1, 4, 7 bzw. 10 in einer Nachbargruppenreaktion (" back-side-participation ") ³⁾ zu entsprechenden cyclischen Acyloxonium-Ionen. 1,2-cis-Diolester vom Typ 3 bzw. 9 sind dagegen nach Pedersen ⁴⁾ durch Einwirkung von wasserfreiem flüssigen HF über eine " front-side-participation " ⁵⁾ in Acyloxonium-Ionen zu überführen. Wir haben jetzt in der Trifluormethansulfonsäure ein Reagenz gefunden, mit dem sich sowohl die " back-side"- als auch die " front-side"-Reaktion gleichermaßen realisieren läßt. Offenbar ist die Säurestärke dieser Säure gerade für beide Reaktionstypen günstig.

Zur Umsetzung wird der Polyolester in Nitromethan gelöst und im Molverhältnis 1 : 2 Trifluormethansulfonsäure (TFMS) hinzugefügt. Die Reaktionen lassen sich im NMR-Röhrchen durchführen und können dann gut NMR-spektroskopisch verfolgt werden. Beim Glykoldiacetat beobachtet man z. B. bei TFMS-Zugabe eine teilweise Verschiebung des normalen $\text{CH}_3\text{-CO}$ -Signals von δ 2.02 ppm zu tieferem Feld nach δ 2.31 ppm, die auf einer partiellen Protonierung des Esters beruht. Nach wenigen Minuten beginnt die Reaktion unter Abspaltung von Essigsäure. Man beobachtet das Ansteigen des Acetoxonium-Methyl-Signals bei δ 2.93 ppm und des Methyl-Signals der gebildeten protonierten Essigsäure bei δ 2.58 ppm. Das Säure-Proton erscheint bei tiefstem Feld bei δ 14.37 ppm.

Auf diesem Wege reagieren die cis-Form 1 und die trans-Verbindung 3 des 1,2-Cyclopentandiolacetats zum gleichen Acetoxonium-Ion 2. Als Anion fungiert das TFMS-Anion. 2 Mol TFMS sind für die Reaktion erforderlich, da die abgespaltene Essigsäure ebenfalls protoniert werden muß, wenn die Acetoxonium-Ion-Bildung vollständig ablaufen soll. Das trans-Diacetat 3 reagiert schneller zu 2 als das cis-Diacetat 1. Von den 1,3-Cyclopentandiolacetaten reagiert ebenfalls die trans-Form 6 erheblich schneller zum Ion 5 als die cis-Verbindung 4. In flüssigem HF sind 1,3-cis-Verbindungen wie 4 oder 10 nach den bisherigen Erfahrungen nicht in Acetoxoniumverbindungen überführbar ²⁾.



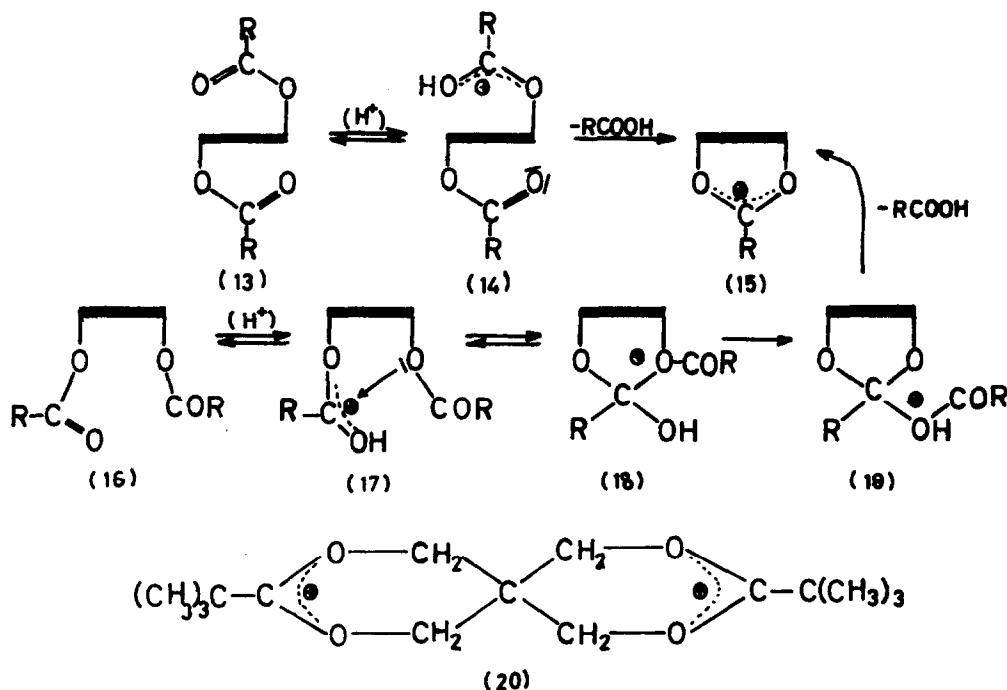
In der Cyclohexanreihe reagiert von den 1,2-Diolacetaten umgekehrt die cis-Form 7 schneller zu 8 als die trans-Form 9. Dies ist verständlich, da 9 bevorzugt in der diequatorialen Konformation vorliegt, aus der die geforderte "back-side"-Reaktion nicht erfolgen kann. Bei den 1,3-Cyclohexandiolacetaten reagiert wiederum die trans-Form 12 schneller als die cis-Form 10. In beiden Fällen entsteht das Kation 11. Insgesamt ergibt sich, daß die "back-side"-Reaktion leicht bevorzugt gegenüber der "front-side"-Reaktion abläuft. Die weiteren Unterschiede in den Reaktionsgeschwindigkeiten werden dann durch sterische Faktoren bestimmt.

Propan-1,2-diolacetat reagiert zum Dioxenium-Ion etwa so schnell wie 12, so daß man eine bevorzugte "back-side"-Reaktion annehmen kann. Das schneller reagierende Glycoldiacetat liegt in seiner Reaktivität etwa zwischen der von 1 und 3, was für eine gemischte Reaktion spricht, bei der beide Reaktionswege ablaufen können.

Die "back-side"-Reaktion z. B. von 9 zu 8 ist weitgehend von der TFMS-Konzentration unabhängig. Bei der "front-side"-Reaktion, z. B. von 7 zu 8, beobachtet man bei Anwendung eines größeren Überschusses von TFMS eine leichte Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit. In welcher Weise die TFMS-Konzentration in die beiden Reaktionstypen eingreift, ist zur Zeit noch nicht zu übersehen.

Entscheidende Ausgangsstufen für beide Reaktionstypen sind die protonierten Ester 14 bzw. 17. Da man schnellen Austausch zwischen 13 \rightleftharpoons 14 und 16 \rightleftharpoons 17 annehmen kann, läßt sich das Ausmaß der Protonierung aus der Tieffeld-Verschiebung des Acetyl-Methyl-Signals der Estergruppen abschätzen, denn dies stellt dann ein Mittelwertsignal zwischen protonierter und unprotonierter Form dar. Nach den oben angegebenen chemischen Verschiebungen dürfte der Anteil an monoprotoniertem Ester bei etwa um 30% liegen. Olah ⁶⁾ fand für Essigester in $\text{HSO}_3\text{F-SbF}_5\text{-SO}_2$ für die Methylgruppe einen Wert von δ 2.83 ppm. Diese chemische Verschiebung dürfte einem nahezu vollständig protonierten Essigester zukommen. Sie stimmt mit dem Acetoxonium-Methyl-Signal (δ 2.93 ppm) hinreichend überein, wenn man die Lösungs-mittelabhängigkeit in Rechnung zieht.

Bei der "back-side"-Reaktion erfolgt in 14 der Angriff einer Ester-carbonylgruppe am β -C-Atom, wobei die protonierte Estergruppe als Essigsäure unter Bildung des Kations 15 abgelöst wird. Die "front-side"-Reaktion von 17 läuft, wenn eine entsprechende sterische



Anordnung beider Estergruppen gegeben ist, in der Weise ab, daß das C-Atom der protonierten Estergruppe in 17 vom benachbarten O-Atom unter Bildung des cyclischen Ions 18 angegriffen wird. Entscheidend ist die anschließende Abspaltung eines Acylium-Kations aus 18. Diese kann in der Weise erfolgen, daß zunächst das Acylium-Kation abgelöst wird und anschließend unter Mitwirkung eines Protons die OH-Gruppe am C-2 von 18 als H_2O abspaltet unter Bildung von 15 ⁷⁾. Es ist aber auch denkbar, daß die Acylium-Kation-Abspaltung unter Mitnahme der OH-Gruppe am C-2 über die Stufe 19 erfolgt. Die Acylium-Kation-Abspaltung verläuft bei der "front-side"-Reaktion in HF nach den Befunden von Lundt und Pedersen ⁸⁾ selektiv. Setzt man gemischte 1,2-cis-Cyclopentan- oder 1,2-cis-Cyclohexan-diolester vom Typ 1 bzw. 7 in HF zu Acyloxonium-Kationen vom Typ 2 bzw. 8 um, so wird aus Stufe 18 bevorzugt das Acylium-Kation abgespalten, das durch Substituenten-Einflüsse am günstigsten stabilisiert ist. Nach Effenberger ⁹⁾ können aus Säurechloriden mit TFMS auch Acylium-Kationen freigesetzt werden.

Triolester, wie Glycerintriacetat und 1.3.5-Pentantrioltriacetat lassen sich ebenfalls mit TFMS in Acyloxonium-Ionen überführen. Das Glycerin-Acetoxonium-TFMS-Salz konnte in kristallisierter Form isoliert werden. Alle drei isomeren 1.2.3-Cyclopentantriolester und die isomeren 1.2.3-Cyclohexantriolester sowie die 1.3.5-Cyclohexantriolester lassen sich mit TFMS unter den obigen Bedingungen in entsprechende Acyloxonium-Ionen umwandeln. Mit einem größeren Überschuß an TFMS reagiert Pentaerythrit-tetrapivalat zu dem Dikation 20. Mit $SbCl_5$ ist aus der gleichen Verbindung nur ein Monoacyloxonium-Salz darstellbar ¹⁰⁾. Gleichfalls ist in HF aus dem Pentaerythrit-tetraacetat nur das Monoacetoxonium-Kation zu erhalten. ¹¹⁾ Weitere Anwendungsmöglichkeiten der neuen Reaktion in der Kohlenhydratchemie werden geprüft.

Literatur

1. XVII. Mitteil.: H. Paulsen und Ö. Kristinsson, Chem. Ber. im Druck
2. H. Paulsen und H. Behre, Chem. Ber. 104, 830 (1971)
3. S. Winstein und R. E. Buckles, J. Amer. chem. Soc. 64, 2780, 2787 (1942)
4. C. Pedersen, Tetrahedron Letters [London] 1969, 511
5. R. Boschan und S. Winstein, J. Amer. chem. Soc. 78, 4921 (1956)
6. G. A. Olah, D. H. O'Brien und A. M. White, J. Amer. chem. Soc. 89, 5694 (1967)
7. S. J. Angyal, P. A. Gorin und M. E. Pitman, J. chem. Soc. [London] 1965, 1807
8. I. Lundt und C. Pedersen, Acta Chem. Scand. im Druck
9. F. Effenberger und G. Epple, Angew. Chem. 84, 295 (1972);
Angew. Chem. internat. Edit. 11, 300 (1972)
10. H. Paulsen, H. Meyborg und H. Behre, Angew. Chem. 81, 907 (1969)
Angew. Chem. internat. Edit. 8, 888 (1969)
11. H. Paulsen, H. Behre und C.-P. Herold, Fortschr. chem. Forsch. 14, 480 (1970)