

Carboxoniumverbindungen in der Kohlenhydratchemie, XIX¹⁾

Molekülstruktur des 2,4,4,5,5-Pentamethyl-1,3-dioxolan-2-ylium-perchlorats

Hans Paulsen* und Rainer Dammeyer

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

Ein eingegangen am 5. April 1973

Von 2,4,4,5,5-Pentamethyl-1,3-dioxolan-2-ylium-perchlorat (2), das aus Pinakol mit Acetanhydrid und Perchlorsäure erhältlich ist, wurde eine dreidimensionale Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. Der Dioxolanylium-Ring ist planar. Die Acetoxonium-Methylgruppe C(6) steht exakt in der Ringebene. Jeweils zwei Methylgruppen C(7) und C(10) sowie C(8) und C(9) stehen voll ekliptisch. Die Beobachtungen lassen den Schluß zu, daß die Mesomerie-Energie des Dreiatom- π -Systems $[\text{O}=\text{C}-\text{O}']^\ominus$ erheblich größer ist als die zweifache sterische Wechselwirkung zweier ekliptisch angeordneter Methylgruppenpaare. Sie erzwingt daher eine Planaranordnung des Fünfringes.

Carboxonium Compounds in Carbohydrate Chemistry, XIX¹⁾

Molecular Structure of 2,4,4,5,5-Pentamethyl-1,3-dioxolan-2-ylium Perchlorate

The molecular structure of 2,4,4,5,5-pentamethyl-1,3-dioxolan-2-ylium perchlorate (2), which is obtained from pinacol with acetic anhydride and perchloric acid, was determined by three-dimensional X-ray structure analysis. The dioxolanylium ring is completely planar. The acetoxonium methyl group C(6) lies exactly in the plane of the ring. The methyl groups C(7) and C(8) are eclipsed with the methyl groups C(10) and C(9), respectively. These observations indicate that the mesomeric stabilization of the three-atom- π -system $[\text{O}=\text{C}-\text{O}']^\ominus$ is considerably larger than the combined steric interaction of the two pairs of eclipsed methyl groups, resulting in a planar-arrangement of the five-membered-ring.

Cyclische Acyloxonium-Verbindungen vom Typ der 1,3-Dioxolanylium- und 1,3-Dioxanylium-Kationen sind seit langem als Zwischenstufen bei einer Reihe von Reaktionen angenommen worden, die unter Nachbargruppenbeteiligung ablaufen^{2,3)}. In einer Reihe von Untersuchungen ist es gelungen, Acyloxonium-Verbindungen von Polyolen^{4,5)} und Monosacchariden⁵⁾ durch Salzbildung mit unpolarisierbaren Anionen

¹⁾ XVIII. Mitteil.: H. Paulsen und H. Meyborg, Tetrahedron Lett. **1972**, 3976.

²⁾ S. Winstein und R. E. Buckles, J. Am. Chem. Soc. **64**, 278 (1942).

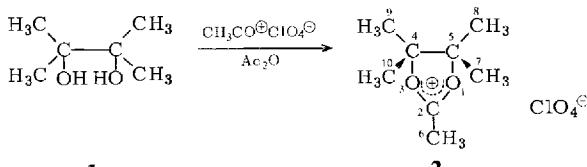
³⁾ L. Goodman, Advan. Carbohyd. Chem. **22**, 109 (1967).

⁴⁾ H. Meerwein, V. Hedrich, H. Morschel und K. Wunderlich, Liebigs Ann. Chem. **635**, 1 (1960).

⁵⁾ H. Paulsen, Advan. Carbohyd. Chem. **26**, 127 (1972).

zu stabilisieren und kristallin zu isolieren. Acyloxonium-Ionen können sehr leicht intramolekulare Umlagerungen zu einem isomeren Acyloxonium-Ion eingehen, wenn im Molekül weitere *O*-Acylgruppen vorhanden sind, die aufgrund ihrer sterischen Anordnung in der Lage sind, den ursprünglichen Acyloxonium-Ring durch Nachbargruppenreaktion „*trans*“ zu öffnen. Es stellt sich dann, da die Umlagerungen reversibel sind, in der Regel ein Gleichgewicht von zwei oder mehr Acyloxonium-Ionen ein, dessen Mengenanteile durch ihre thermodynamische Stabilität bestimmt werden^{6,7)}. Um nähere Auskunft über die Reaktivität der Acyloxonium-Umlagerung und über die Stabilität der zu vergleichenden Acyloxonium-Ionen zu gewinnen, erschien es uns unerlässlich, exakte Daten über die Molekülstruktur von Dioxolanylium- und Dioxanylium-Ringen zu ermitteln. In der vorliegenden Untersuchung haben wir eine Röntgenstrukturanalyse eines Dioxolanylium-Salzes durchgeführt.

Bei der Auswahl einer zur Röntgenstruktur geeigneten Verbindung gingen wir zunächst vom 2-Methyl-1,3-dioxolan-2-ylium-hexachloroantimonat aus, das aus Diacetoxyäthan und $SbCl_5$ gut zugänglich ist⁸⁾ und das nach unseren bisherigen Erfahrungen als eines der stabilsten Acetoxonium-Salze angesehen wurde⁸⁾. Die Kristalle erwiesen sich jedoch als stark verwachsen. Sie waren gegenüber Röntgenstrahlung nicht stabil genug und zeigten bei Bestrahlung innerhalb weniger Stunden Zersetzung.



Eine ausgezeichnet geeignete Substanz fanden wir im 2,4,4,5,5-Pentamethyl-1,3-dioxolan-2-ylium-perchlorat (**2**)^{9,10}. Diese Verbindung besitzt im Chlor ein Schweratom mit 15% Elektronenanteil, was als viel günstiger anzusehen ist verglichen mit dem Hexachloroantimonat, bei dem der Elektronenanteil des Anions 80% des Gesamt moleküls ausmacht. Das Perchlorat **2** ist nach *Dorozeenko* und *Mesheritskaya*⁹ aus Pinakol **1** mit Acetanhydrid und 70proz. Perchlorsäure gut darstellbar. Durch Umkristallisieren aus Aceton/Benzol (1:4) waren Einkristalle mit sehr gut ausgebildeten Flächen erhältlich. Die Kristalle waren einige Stunden an der Luft beständig. Für die Messung wurden sie in Lindemann-Röhrchen unter Stickstoff eingeschmolzen. Das NMR-Spektrum des Perchlorats entspricht der Struktur **2**. Es werden in CD₃NO₂ zwei Singulets bei δ 2.91 und 1.90 ppm im Verhältnis 1:4 gefunden, die der einen Acetoxonium-Methyl- und den vier Pinakol-Methyl-Gruppen zugeordnet werden können.

⁶⁾ H. Paulsen und C.-P. Herold, Chem. Ber. **103**, 2450 (1970).

⁷⁾ H. Paulsen und H. Behre, Chem. Ber. **104**, 1281 (1971).

⁸⁾ H. Paulsen und H. Behre, Chem. Ber. **104**, 1264 (1971).

⁹⁾ G. N. Dorozeenko und L. V. Mesheritskaya, J. Gen. Chem. USSR **38**, 1145 (1968) [C. A. **69**, 67271 (1968)].

¹⁰) J. A. Magnuson, C. A. Hirt und R. J. Lanner, Chem. Ind. (London) 1965, 691.

Kristalldaten und Strukturanalyse

Die aus Drehkristall- und Weissenberg-Aufnahmen ($\text{CuK}\alpha$) erhaltenen Gitterkonstanten wurden mit einem Programm von *Hoffmann*¹¹⁾ nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert. Die Dichte wurde nach der Schwebemethode bestimmt. Die ermittelten Kristalldaten lauten:

Gitterkonstanten $a = 11.818(4)$ Å, $b = 12.022(11)$ Å, $c = 16.243(11)$ Å. Volumen der Elementarzelle $V = 2320.4$ Å³. Raumgruppe *Pbca* (Auslöschung für $0kl$ mit $k = 2n$, $h0l$ mit $l = 2n$, $hk0$ mit $h = 2n$). Dichte $d_{\text{gem.}} = 1.37$ g/cm³, $d_{\text{ber.}} = 1.398$ g/cm³. Anzahl der Moleküle in der Elementarzelle $Z = 8$.

Auf einem automatischen Vierkreis-Einkristalldiffraktometer (*Hilger & Watts*, England) wurde ein $0.2 \times 0.25 \times 0.4$ mm großer Kristall nach der $\Theta/2\Theta$ -scan-Technik unter Verwendung Zr-gefilterter $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung bis zu $\vartheta_{\text{max}} = 25^\circ$ vermessen. Von den 1969 registrierten unabhängigen Reflexen waren 879 signifikant. Als Signifikanzkriterium wurde eine dreifache Intensität des Reflexes gegenüber dem zugehörigen Untergrund angenommen [$I_m \leq 3\sigma(I_m)$]. Zur Intensitätskontrolle wurden nach je 50 Reflexen die Intensitäten von drei Standardreflexen gemessen. Im Laufe der Messung waren diese unter gleichzeitiger leichter Bräunung des Kristalls auf 95% abgefallen, so daß eine einmalige automatische Intensitätskorrektur notwendig war. Unter Einbezug von Lorentz- und Polarisationskorrektur wurden die Intensitäten ohne Absorptionskorrektur zu Strukturfaktoren reduziert¹¹⁾.

Die Position des Schweratoms Chlor wurde durch eine dreidimensionale zugespitzte Patterson-Synthese bestimmt^{11,12)}. Eine auf der Basis der Koordinaten des Chlors durchgeführte dreidimensionale Fourier-Synthese^{11,12)} erbrachte die Lagen der beiden Sauerstoff- und zweier Kohlenstoffatome des Dioxolanylium-Ringes. In zwei weiteren Fourier-Synthesen wurden die Koordinaten der restlichen Kohlenstoff- und der vier Sauerstoffatome des Perchlorat-Anions ermittelt. Nach jeder Fourier-Synthese wurden die Koordinaten und isotropen Temperaturfaktoren aller bis dahin aufgefundenen Atome durch zwei Zyklen nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert. Anhand der Temperaturfaktoren konnten die beiden Sauerstoffatome identifiziert werden. Eine kontinuierliche Abnahme des *R*-Faktors

$$R = \frac{\sum || F_o || - || F_c ||}{\sum || F_o ||}$$

bewies die Richtigkeit des Verfahrens und der Identifizierung der jeweils neu aufgefundenen Atome.

Bei früheren Röntgenstrukturanalysen von Substanzen, die Perchlorat als Anion enthalten, wurde festgestellt^{13,14)}, daß die Lagen der Perchlorat-Sauerstoff-Atome erst nach dem Auffinden aller übrigen Nichtwasserstoffatome identifizierbar sind. Die gleiche Schwierigkeit trat auch bei der hier untersuchten Verbindung auf.

In fünf weiteren Zyklen „full-matrix-least-squares“-Verfeinerung¹⁵⁾ mit isotropen Temperaturfaktoren $\exp[-(B \sin^2 \Theta / \lambda^2)]$ verringerte sich der *R*-Faktor auf 15.3%.

¹¹⁾ *K. Hoffmann und J. Kopf*, Univ. Hamburg 1972, unveröffentlicht.

¹²⁾ Programm FOUR-PAT.

¹³⁾ *J. M. H. Pinkerton und L. K. Steinrang*, *J. Org. Chem.* **32**, 1828 (1967).

¹⁴⁾ *N. S. Surendra und M. Przybliska*, *Acta Crystallogr. B* **25**, 1651 (1970).

¹⁵⁾ Programm ORFLS; *W. R. Büsing, K. O. Martin und H. A. Levy*, Oak Ridge 1962.

Die Atomstreukurven wurden nach *Hanson*¹⁶⁾ verwendet. Gerechnet wurde mit allen signifikanten Reflexen. Nach Umwandlung der isotropen Temperaturfaktoren in anisotrope Temperaturfaktoren der Form:

$$\exp[-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl)]$$

konvergierte nach fünf weiteren Verfeinerungszyklen der *R*-Faktor bei einem Wert von 9.9% ($R_w^1 = 10.0\%$) für alle signifikanten Reflexe. Auf eine Bestimmung der Wasserstoffatome wurde, da sie ausschließlich als Methylgruppen vorliegen, verzichtet. Die Parameter nach Abschluß der Verfeinerung zeigt Tab. 1¹⁷⁾.

TAB. 1: Parameter nach Abschluß der Verfeinerung ($\times 10^4$) (Standardabweichungen in Klammern).

Atom	x/a	y/b	z/c	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Chlor	1315 (2)	1087 (2)	1163 (2)	81 (2)	73 (2)	40 (1)	8 (2)	3 (1)	0 (1)
O (1)	3236 (7)	2629 (6)	3998 (4)	132 (8)	71 (6)	41 (3)	-36 (9)	-17 (4)	8 (4)
C (2)	3816 (9)	2898 (9)	4633 (7)	65 (10)	70 (9)	43 (5)	1 (8)	7 (5)	8 (6)
O (3)	4242 (5)	3842 (5)	4622 (4)	84 (6)	73 (5)	27 (2)	-3 (5)	-16 (3)	2 (3)
C (4)	4005 (8)	4442 (8)	3818 (6)	77 (10)	70 (8)	25 (4)	4 (7)	6 (5)	4 (5)
C (5)	3233 (9)	3568 (9)	3368 (6)	107 (12)	71 (9)	35 (5)	14 (9)	11 (6)	3 (5)
C (6)	3909 (9)	2878 (9)	3585 (6)	20 (13)	97 (11)	31 (5)	8 (10)	-15 (6)	-31 (6)
C (7)	3778 (13)	3046 (11)	2596 (7)	195 (18)	122 (13)	39 (5)	-47 (14)	18 (9)	27 (7)
C (8)	2035 (10)	3874 (12)	3264 (9)	69 (11)	132 (14)	110 (9)	22 (12)	-47 (8)	-17 (10)
C (9)	1636 (11)	0508 (9)	4053 (8)	141 (15)	61 (9)	69 (7)	-18 (10)	-1 (8)	-14 (7)
C (10)	123 (10)	4670 (10)	1571 (7)	80 (11)	119 (13)	48 (5)	-25 (10)	-11 (6)	4 (7)
O (1 Cl)	335 (9)	439 (9)	1148 (7)	172 (12)	179 (12)	117 (7)	-77 (11)	-18 (8)	-8 (8)
O (2 Cl)	1158 (9)	2131 (9)	853 (9)	143 (12)	158 (13)	210 (13)	-11 (10)	-22 (10)	82 (11)
O (3 Cl)	1615 (14)	1274 (14)	1943 (7)	406 (19)	338 (18)	78 (6)	-192 (9)	-60 (11)	-7 (9)
O (4 Cl)	2067 (14)	595 (13)	734 (8)	301 (13)	224 (18)	268 (17)	-2 (16)	128 (15)	-68 (15)

Diskussion der Struktur

In Abb. 1 sind die Schwingungsellipsoide und die Anordnung der Atome des 2,4,4,5,5-Pentamethyl-1,3-dioxolanylium-perchlorats ohne die Wasserstoffatome angegeben. Das wichtigste Ergebnis, die planare Anordnung des Fünfringgerüstes, ist bereits deutlich zu erkennen. Die beiden Ringsauerstoffatome O(1) und O(3) und die tertiären Ringkohlenstoffatome C(4) und C(5) schwingen senkrecht zur Ringebene. Der Carbeniumkohlenstoff C(2) schwingt dagegen in der Ringebene in Richtung auf die C(2)–C(6)-Bindung. Die beiden Methylgruppenpaare C(7) und C(10) sowie C(8) und C(9) stehen ekliptisch zueinander. Auffallend sind die sehr starken Schwingungen der Perchlorat-Sauerstoffatome. Die Größe der anisotropen Koeffizienten ist aber mit den im Tris(*p*-aminophenyl)carbenium-perchlorat¹⁸⁾ gefundenen

¹⁶⁾ H. P. Hanson, F. Herman, I. D. Lea und S. Killman, Acta Crystallogr. B **27**, 1045 (1971).

¹⁷⁾ Die Tabelle der Strukturfaktoren kann auf Wunsch zugesandt werden.

¹⁸⁾ L. L. Koh und K. Eriks, Acta Crystallogr. B **27**, 1045 (1971).

vergleichbar. Noch größer treten sie im 1,2,3-Tris(dimethylamino)cyclopropenium-perchlorat¹⁹⁾ auf. In allen Fällen zeigt der Perchlorat-Tetraeder starke Schwingungstätigkeit. In Abb. 2 ist die Anordnung von Kationen und Anionen in einer halben Elementarzelle wiedergegeben.

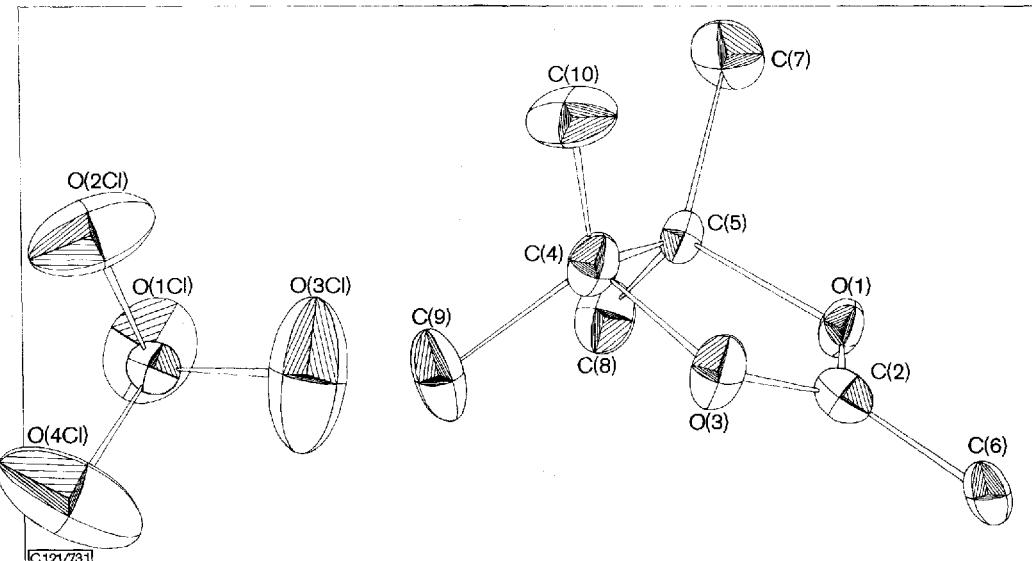


Abb. 1. Schwingungsellipsoide und Atomanordnung des 2,4,4,5,5-Pentamethyl-1,3-dioxolan-2-ylum-perchlorats (2)

Tab. 2 gibt alle Bindungslängen und Abb. 3 die errechneten¹¹⁾ Bindungswinkel an. Der mittlere Fehler der Winkel beträgt 0.8° . Die besonders interessierenden Bindungsabstände zwischen dem Carbeniumkohlenstoff C(2) und den beiden Ringsauerstoffatomen O(1) und O(3) betragen 1.28 \AA und 1.24 \AA . Diese Werte liegen zwischen denen für eine reine C—O-Einfachbindung wie im Dioxolan von 1.41 \AA ²⁰⁾ und denen für eine C=O-Doppelbindung von 1.22 \AA ^{21)*}. Der Vergleich der Werte weist auf den erheblichen Doppelbindungsanteil in den Bindungen C(2)—O(1) und C(2)—O(3) hin.

*⁹⁾ Anm. b. d. Korr. (1. 6. 1973): Inzwischen erschien eine Untersuchung (C. U. Pittman, Jr., T. B. Patterson, Jr. und L. D. Kispert, J. Org. Chem. **38**, 471 (1973)), in der SCF-MO-Berechnungen nach der INDO-Näherung für das 1,3-Dioxan-2-ylum-System vom hier untersuchten Typ durchgeführt werden. Die dort theoretisch errechneten Atomabstands-werte weichen von den hier experimentell ermittelten deutlich ab. Prof. C. U. Pittman, Alabama, USA, wies uns freundlicherweise darauf hin, daß das angewandte Rechenverfahren allgemein Bindungslängen unterbewertet und nur eine entsprechende relative Übereinstimmung erwartet werden kann.

¹⁹⁾ A. T. Ku und M. Sundaralingam, J. Amer. Chem. Soc. **94**, 1688 (1972).

²⁰⁾ F. W. D. Einstein und K. N. Slessor, Canad. J. Chem. **50**, 93 (1972).

²¹⁾ S. H. Kim, G. A. Jeffrey und R. D. Rosenstein, Acta Crystallogr. **22**, 733 (1967).

hin. Der geringe Unterschied zwischen beiden Bindungen, der sich auch in den beiden zugehörigen Winkeln 110.9° und 111.9° widerspiegelt, dürfte auf anisotrope Kristallkräfte des Anions zurückzuführen sein.

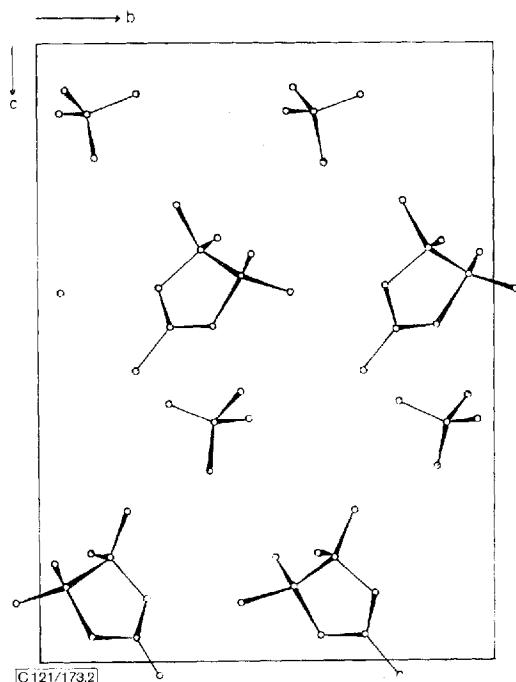


Abb. 2. Projektion der halben Elementarzelle a, b, c auf die y - z -Ebene.
Abgebildet sind die äquivalenten Lagen

$$\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, z; x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z; \frac{1}{2} - x, y, \frac{1}{2} + z; x, y, z$$

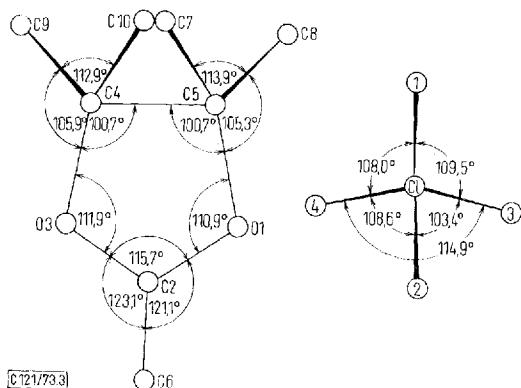


Abb. 3. Links: Bindungswinkel in der Ebene des 1,3-Dioxolan-2-ylium-Ringes.
Rechts: Bindungswinkel des Perchlorat-Anions

Tab. 2. Bindungslängen (Abweichungen in Klammern)

Bindung	Länge in Å	Bindung	Länge in Å
C(6)–C (2)	1.504 (18)	Chlor–O(1 Cl)	1.393 (1)
C(2)–O (1)	1.277 (18)	Chlor–O(2 Cl)	1.363 (7)
C(2)–O (3)	1.241 (2)	Chlor–O(3 Cl)	1.328 (17)
O(1)–C (5)	1.521 (15)	Chlor–O(4 Cl)	1.269 (10)
O(3)–C (4)	1.520 (19)	Abstände	
C(4)–C (5)	1.566 (10)	C(7)–C(10)	2.856 (11)
C(4)–C (9)	1.535 (6)	C(8)–C (9)	2.821 (10)
C(4)–C(10)	1.489 (9)	C(7)–C (8)	2.530 (10)
C(5)–C (7)	1.545 (18)	C(9)–C(10)	2.521 (9)
C(5)–C (8)	1.473 (3)	C(8)–C(10)	3.692 (17)
		C(7)–C (9)	3.818 (14)
Abstände Kation – Anion			
O(3) – O(2 Cl)	3.155 (6)	Anion auf der Lage	x, y, z
C(2) – O(2 Cl)	3.024 (6)	Anion auf der Lage	x, y, z
C(7) – O(3 Cl)	3.495 (7)	Anion auf der Lage	x, y, z
C(8) – O(1 Cl)	3.510 (6)	Anion auf der Lage	$-x, 1/2 + y, 1/2 - z$
C(9) – O(4 Cl)	3.409 (10)	Anion auf der Lage	$x, 1/2 - y, 1/2 + z$
C(10)–O(2 Cl)	3.487 (8)	Anion auf der Lage	$1/2 + x, y, 1/2 - z$

Nur geringfügig verkürzt gegenüber dem normalen C_{sp^2} – C_{sp^3} -Abstand von 1.52 Å ist die C(2)–C(6)-Bindung mit 1.50 Å. Die Bindungen der beiden tertiären Kohlenstoffatome C(4) und C(5) zu den beiden Sauerstoffatomen O(3) bzw. O(1) weisen mit 1.52 Å beträchtliche Überlängen auf. Der C–O-Abstand ist um 0.09 Å größer als beim Dioxolan (1.43 Å)²⁰. Mit 1.57 Å liegt auch die Bindungslänge von C(4)–C(5) über der einer einfachen C–C-Einfachbindung (1.543 Å). Ungewöhnlich ist der Befund, daß die Bindungsabstände der beiden „trans“-ständigen Methylkohlenstoffatome C(4)–C(10) und C(5)–C(8) mit 1.47 Å um etwa 0.05 Å kürzer sind als die Bindungen der beiden anderen „trans“-ständigen Methylkohlenstoffatome C(4)–C(9) und C(5)–C(7), die mit 1.54 Å normale Abstände aufweisen. Diese geringfügige Unsymmetrie dürfte, wie auch die Aufweitung von C(4)–C(5), ihre Ursache in dem Bestreben haben, eine Minderung der durch die ekliptische Stellung der vier Methylgruppen hervorgerufenen Abstoßung zu erreichen.

Eine genaue Analyse der Konformation des Dioxolanylium-Ringes kann erfolgen, wenn die Berechnung einer besten Ebene durch die Atome O(1), C(2), O(3), C(4), C(5), C(6), also durch alle Atome des Ringgerüstes, durchgeführt wird. In Tab. 3 sind die Abstände aller Atome von dieser Ebene angegeben. Es ist zu ersehen, daß die Atome O(1), C(2), O(3), C(4) und C(5) alle in dieser Ebene liegen. Die Abweichungen aus der Ebene liegen innerhalb der Fehlergrenze. Damit ergibt sich, daß der 1,3-Dioxolanylium-Ring in 2 planar vorliegt.

Tab. 3. Abweichungen der Atome von einer besten Ebene durch O(1), C(2), O(3), C(4), C(5), C(6)

Atom	Abstand in Å	Atom	Abstand in Å
O(1)	-0.010	C (7)	-1.273
C(2)	-0.017	C (8)	1.253
O(3)	0.012	C (9)	1.273
C(4)	0.012	C(10)	1.249
C(5)	0.018		
C(6)	0.010		

Auch die Acetoxonium-Methylgruppe C(6) liegt völlig in der Ringebene. Hieraus und aus dem Befund, daß die Gesamtwinkelsumme an C(2) 359.9° beträgt, ist zu schließen, daß der Carbeniumkohlenstoff C(2) als sp^2 -hybridisiert angesehen werden muß. Die Abstände der vier Methylgruppen C(7), C(8), C(9) und C(10) von der besten Ebene zeigen (s. Tab. 3), daß jeweils zwei Paare, C(7) zu C(10) und C(8) zu C(9), nahezu vollständig ekliptisch zueinander angeordnet sind.

Die Planarität des Fünfringes und der hohe Doppelbindungsanteil der C(2)—O(1)- und C(2)—O(3)-Bindung lassen den Schluß zu, daß je ein freies Elektronenpaar der beiden Sauerstoffatome an den Bindungen zum sp^2 -hybridisierten Kohlenstoff C(2) in Form einer π -Überlappung beteiligt ist. Dadurch wird eine Verminderung des Elektronendefizits am Carbeniumkohlenstoff C(2) erreicht. In Anlehnung an die Befunde von Olah²²⁾ wäre dann eine sp^2 -Hybridisierung der beiden Sauerstoffatome denkbar. Es ständen drei p_z -Orbitale senkrecht zur Ringebene zur Verfügung, die sich aufgrund der kurzen C—O-Abstände zu einer Dreiatom- π -Bindung überlappen könnten. Für ein derartiges Modell sprechen auch die überlangen Bindungen der Sauerstoffatome zu den tertiären Kohlenstoffatomen O(1)—C(5) und O(3)—C(4) und der Befund, daß diese Bindungen eindeutig in der Ebene der Carboxoniumgruppe liegen, denn bei dieser Anordnung ist die Überlappung der p_z -Orbitale des Elements $[^{\text{O}}=\text{C}=\text{O}']^{\oplus}$ sicher am größten.

Durch eine derartige Mesomerie der Carboxoniumgruppe, die an eine planare Anordnung aller fünf Atome gebunden ist, wird offensichtlich ein beträchtlicher Energiegewinn gegenüber einer nichtplanaren Anordnung erreicht. Dieser Energiegewinn wiegt, wie die Befunde zeigen, leicht die sterische Wechselwirkung auf, die durch die zweifache vollekliptische Stellung der beiden Methylgruppenpaare an C(4) und C(5) hervorgerufen wird und die etwa 10 kcal/mol²³⁾ beträgt. Der Verlust an Mesomerie-Energie des Systems durch eine Ringverdrillung ist somit größer als der bei einer Ringverdrillung durch Abbau der sterischen Wechselwirkungen der vier Methylgruppen erzielbare Energiegewinn.

²²⁾ G. A. Olah, D. H. O'Brien und M. Caling, J. Amer. Chem. Soc. **89**, 3582 (1967).

²³⁾ J. F. Stoddart, Stereochemistry of Carbohydrates, Wiley-Interscience, New York 1971.

Der Befund, daß die völlige Planarität des Dioxolanylium-Ringes trotz energetisch ungünstiger Stellung der Ringsubstituenten bevorzugt wird, läßt Konsequenzen für anellierte Acetoxonium-Ringsysteme in der Cyclohexanpolyol- und Decalinpolyol-Reihe erwarten. In der Acetoxonium-Verbindung des *cis*-1,2-Cyclohexandiols sollte z. B. der Cyclohexanring dann eine Halbsesselform wie beim 1,2-Epoxyhexan einnehmen müssen. Diese Konsequenzen werden z. Zt. durch weitere Röntgenstrukturanalysen überprüft.

Für die wertvolle Hilfestellung bei der Einarbeitung in dieses Gebiet sind wir Prof. Dr. O. H. Jarchow, Dr. J. Kopf, Dr. G. Henken und Dr. J. Holst (Univ. Hamburg) zu größtem Dank verpflichtet. Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* danken wir für die Unterstützung der Untersuchungen.

[121/73]