

Carboxoniumverbindungen in der Kohlenhydratchemie, XXIX ¹⁾

Untersuchungen über die Ladungsverteilung bei 1,3-Dioxolan-2-ylum-Ionen

Hans Paulsen* und Rainer Dammeyer

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

Eingegangen am 29. September 1975

Die Röntgenstrukturanalyse des 2-Methyl-1,3-dioxolan-2-ylum-perchlorats (1) zeigt, daß der Fünfring vollständig planar angeordnet ist. Aus dem ESCA-Spektrum des 2,4,4,5,5-Pentamethyl-1,3-dioxolan-2-ylum-hexachloroantimonats (6) ist für den 1,3-Dioxolan-2-ylum-Ring eine Ladungsverteilung für C2 von +0.55e, C4 und C5 je +0.24e und C6 \approx 0.0e abzuleiten. Die Auswertung von ¹³C-NMR-Spektren führt zu ähnlichen Ergebnissen. Atomabstands-, ESCA- und ¹³C-NMR-Daten werden in diesem Zusammenhang diskutiert. Die charakteristische Tieffeldverschiebung von Acetoxoniummethylgruppen im ¹H-NMR-Spektrum wird auf magnetische Anisotropie-Wirkung des mesomeren kationischen Systems zurückgeführt, da C6 keine Ladung trägt.

Carboxonium Compounds in Carbohydrate Chemistry, XXIX ¹⁾

Investigation of Charge Distribution in 1,3-Dioxolane-2-ylum Ions

The X-ray analysis of 2-methyl-1,3-dioxolane-2-ylum perchlorate (1) shows the five membered ring as being totally planar. From the ESCA spectrum of 2,4,4,5,5-pentamethyl-1,3-dioxolane-2-ylum hexachloroantimonate (6) a charge distribution of +0.55e for C2, +0.24e each for C4 and C5, and \approx 0.0e for C6 can be inferred. Evaluation of ¹³C n.m.r. spectra leads to similar results. Data on interatomic distances, ESCA, and ¹³C n.m.r. are discussed in this context. The characteristic downfield shift of acetoxonium methyl groups in the ¹H n.m.r. spectra is attributed to magnetic anisotropy effects of the mesomeric cationic system since C6 carries no charge.

Röntgenstrukturanalysen hatten ergeben, daß im 2,4,4,5,5-Pentamethyl-1,3-dioxolan-2-ylum-perchlorat der 1,3-Dioxolan-2-ylum-Ring voll planar ²⁾, im bicyclischen 2-Methyl-4,5-tetramethylen-1,3-dioxolan-2-ylum-perchlorat dagegen zur „Twist“-Konformation ⁴T_s verformt ist ^{1,3)}. Da außerdem die aufgeweiteten Bindungen C4–O3 und C5–O1 variierten, erschien es notwendig, den Grundkörper des kationischen Systems zu untersuchen. Ferner wurden ¹³C-NMR- und ESCA-Spektren von einer Reihe substituierter 1,3-Dioxolan-2-ylum-Salze ausgemessen, um Atomabstandsdaten mit spektroskopischen Verschiebungswerten im Hinblick auf die Ladungsverteilung im kationischen Ring zu diskutieren.

¹⁾ XXVIII. Mitt.: H. Paulsen und R. Dammeyer, Chem. Ber. 109, 605 (1976).

²⁾ H. Paulsen und R. Dammeyer, Chem. Ber. 106, 2324 (1973).

³⁾ H. Paulsen, Pure Appl. Chem. 41, 69 (1975).

Strukturanalyse des 2-Methyl-1,3-dioxolan-2-ylum-perchlorats

Durch Umsetzung von 1-Acetoxy-2-bromäthan mit Silberperchlorat ließ sich 2-Methyl-1,3-dioxolan-2-ylum-perchlorat (**1**) darstellen, von dem durch mehrfaches Kristallisieren aus Acetonitril/Tetrachlorkohlenstoff/Äther Einkristalle gewinnbar waren. Ein $0.25 \times 0.3 \times 0.8$ mm großer Kristall wurde, in einem Lindemannröhrchen unter Stickstoff eingeschmolzen, vermessen. Es ergaben sich folgende Kristalldaten: $C_4H_7ClO_6$ (186.6), Raumgruppe $P2_1/c$. Gitterkonstanten: $a = 5.711(8)$ Å (Drehachse), $b = 13.679(25)$ Å, $c = 10.209(13)$ Å. $\beta = 105.82(7)^\circ$, $V = 796$ Å³, Dichte $\rho_{\text{ber}} = 1.56$ g/cm³, $\rho_{\text{gem}} > 1.46$ g/cm³. Anzahl der Moleküle in der Raumzelle $Z = 4$.

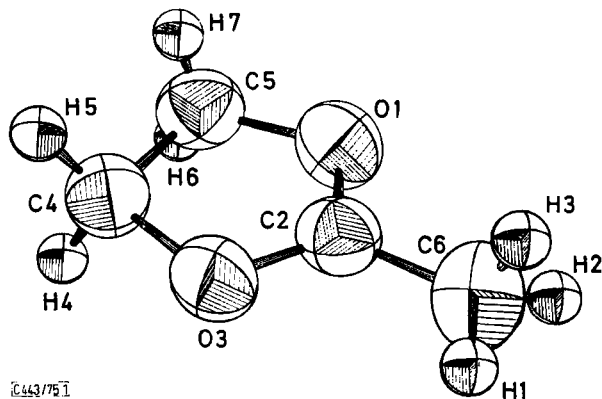
Die Messung der Intensitäten erfolgte auf einem automatischen Vierkreis-Einkristalldiffraktometer nach der $\Theta/2\Theta$ -scan-Technik mit Zr-gefilterter Mo-K α -Strahlung bis $\theta_{\text{max}} = 25^\circ$. Von den gemessenen 1364 symmetrieunabhängigen Reflexen wurden 368 als unbeobachtet eingestuft ($I_{\text{m}} \geq B + 3\sigma_B$). Eine Absorptionskorrektur wurde nicht durchgeführt.

Die Lösung der Struktur erfolgte nach der Schweratommethode nach Patterson. In drei Fourier-Synthese-least-square-Verfeinerungszyklen konnten alle Nichtwasserstoffatome identifiziert werden. Eine Differenz-Fourier-Synthese erbrachte die Lage der Wasserstoffatome. Nach Umwandlung der isotropen Temperaturfaktoren in anisotrope für die Nichtwasserstoffatome konvergierte der Gütefaktor bei $R = 0.077\%$ ($R_w = 0.066\%$). Der relativ hohe R-Wert wird auch bei anderen Perchloraten beobachtet und ist auf die starke Schwingungstätigkeit der Perchloratsauerstoffe zurückzuführen⁴⁾. Die Strukturparameter und Temperaturfaktoren sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Die Abb. 1 zeigt die Schwingungsellipsoide der Atome.

Tab. 1. Strukturparameter und Temperaturfaktoren von **1** (Standardabweichungen in Klammern)

Nichtwasserstoffatome ($\times 10^4$)										Wasserstoffatome ($\times 10^3$)				
Atom	x/a	y/b	z/c	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}	Atom	x/a	y/b	z/c	B
Clor	2166(2)	1402(1)	2215(1)	371(4)	57(1)	127(1)	-9(1)	71(2)	-5(1)	H 1	250(11)	86(5)	540(6)	5.0
O(1Cl)	2497(14)	682(4)	1364(6)	1808(55)	128(4)	269(4)	190(13)	225(19)	31(5)	H 2	155(12)	96(6)	637(8)	5.0
O(2Cl)	457(12)	1086(6)	2795(8)	940(35)	276(9)	461(7)	27(14)	395(20)	137(9)	H 3	296(12)	500(5)	107(6)	5.0
O(3Cl)	4225(11)	1565(5)	3250(7)	853(31)	178(6)	372(9)	-116(11)	-164(15)	-8(7)	H 4	810(12)	227(5)	897(6)	5.0
O(4Cl)	1308(12)	2229(4)	1451(6)	1347(41)	87(4)	284(9)	18(10)	27(15)	49(5)	H 5	899(11)	128(5)	893(7)	5.0
O(1)	4137(6)	1000(3)	8563(3)	380(12)	92(3)	132(2)	-14(4)	91(6)	-1(2)	H 6	593(10)	205(4)	-8(6)	5.0
C(2)	4446(9)	998(4)	7397(5)	391(19)	65(3)	128(6)	14(6)	77(9)	10(3)	H 7	706(10)	86(4)	22(6)	5.0
O 3	6429(6)	1351(3)	7285(4)	488(15)	102(3)	148(5)	-14(5)	125(7)	12(3)					
C 4	7916(11)	1657(5)	8636(7)	393(21)	87(4)	165(8)	-11(8)	76(11)	9(5)					
C 5	6318(10)	1412(5)	9539(6)	383(20)	89(4)	132(7)	-12(7)	60(9)	4(4)					
C 6	2639(14)	614(7)	6223(8)	624(34)	94(5)	149(6)	-23(12)	66(15)	10(5)					

[C 443/75, 180]



[C 443/75, 1]

Abb. 1. Struktur und Schwingungsellipsoide des 2-Methyl-1,3-dioxolan-2-ylum-perchlorats (**1**)

⁴⁾ A. T. Ku und N. Sundaralingam, J. Amer. Chem. Soc. **94**, 1688 (1972).

In Tab. 2 sind die Bindungslängen und Bindungswinkel aufgeführt. Wie bei den anderen 1,3-Dioxolan-2-ylum-Salzen sind die C2–O1- und C2–O3-Bindungen verkürzt und die C4–O3- und C5–O1-Bindungen gedehnt. Der Winkel der Bindungen am C2 beträgt 359,9°, was auf den sp²-Charakter von C2 und auf eine Planarität des Ringes hinweist. Die Bindung zwischen C2 und der Methylgruppe C6 wird mit 1,45 Å für eine C(sp³)–C(sp²)-Bindung als recht kurz gefunden.

Tab. 2. Abstände und Winkel von 1 (Standardabweichungen in Klammern)

Abstände (Å)				Winkel (°)			
C 2 – O 1	1,250 (6)	C 4 – H 4	0,86 (6)	O 1 – C 2 – O 3	116,5 (5)	H 1 – C 6 – H 2	114 (7)
C 2 – O 3	1,263 (6)	C 4 – H 5	0,80 (6)	O 2 – O 3 – C 4	103,9 (5)	H 2 – C 6 – H 3	100 (7)
C 4 – O 3	1,470 (7)	C 5 – H 6	1,00 (6)	C 2 – O 1 – C 5	109,5 (4)	H 1 – C 6 – H 3	100 (6)
C 4 – C 5	1,497 (6)	C 5 – H 7	1,04 (6)	O 1 – C 5 – C 4	102,1 (5)	H 4 – C 4 – H 5	121 (6)
C 5 – O 1	1,477 (6)	C 6 – H 1	0,89 (7)	O 3 – C 4 – C 5	102,9 (5)	H 6 – C 5 – H 7	118 (5)
C 2 – C 6	1,452 (9)	C 6 – H 2	0,88 (6)	C 6 – C 4 – O 1	122,5 (6)		
C1 – O (C1 1)	1,360 (6)			C 6 – C 2 – O 3	120,9 (6)		
C1 – O (C1 2)	1,342 (6)						
C1 – O (C1 3)	1,367 (6)						
C1 – O (C1 4)	1,386 (6)						

0443/75 Tab. 2

Die Abb. 1 zeigt bereits, daß alle Ringatome und die Acetoxonium-Methylgruppe C6 in einer Ebene liegen, was durch Tab. 3 belegt wird. Von den drei Wasserstoffatomen am C6 (H1, H2 und H3) steht H3 weitgehend senkrecht zur Ringebene. Die Atome H4 und H6 sowie H5 und H7 sind ekliptisch zueinander angeordnet. Die Abweichung der Bindungslänge C6–H2 kann auf Ungenauigkeiten bei der Bestimmung von Wasserstoffen an Methylgruppen zurückgeführt werden.

Tab. 3. Abweichungen der Atome von einer besten Ebene durch den 1,3-Dioxolan-2-ylum-Ring in 1

Atom	Abw. (Å)	Atom	Abw. (Å)	Atom	Abw. (Å)
O 1	–0,014	H 1	–0,346	H 5	0,901
C 2	–0,013	H 2	–0,261	H 6	0,733
O 3	0,010	H 3	0,834	H 7	–0,707
C 4	0,015	H 4			–0,846
C 5	–0,006				
C 6	0,009				

Als Ergebnis der vorliegenden Röntgenstrukturanalyse und dem Vergleich mit den beiden anderen gemessenen Verbindungen läßt sich folgender Befund ableiten: Monocyclische 1,3-Dioxolan-2-ylum-Ringe sind in der Regel planar. Ekliptische Wechselwirkungen von Methylgruppen beeinträchtigen die Planarität in keiner Weise²⁾. Bei bicyclischen 1,3-Dioxolan-2-ylum-Systemen können Abweichungen von der Planarität auftreten¹⁾. Diese werden durch sterische Effekte, wie z. B. Ringspannung des anellierten Ringes, verursacht.

¹³C-NMR- und ESCA-Spektren von 1,3-Dioxolan-2-ylum-Verbindungen

Ein Vergleich der Bindungslängen bei den gemessenen 1,3-Dioxolan-2-ylum-Verbindungen (s. Tab. 6) deutet darauf hin, daß Substitutionen am C4 und C5 die Ladungs-

Tab. 4. ^{13}C -NMR-Spektren der 1,3-Dioxolan-2-ylum-perchlorate in partiell deuteriertem Acetonitril, das als innerer Standard diente (ppm auf TMS ber.)

Perchlorat	C 2	C 4	C 5	C 6	Subst. an C 4/C 5	Ausgangs- verb.
1	191.8	75.3	75.3	14.5		
2	189.6	79.2	88.0	14.9	16.8	
3	187.6	87.8	87.8	14.1	11.2	
4	188.8	91.1	91.1	14.1	14.7	
5	188.1	92.4	101.4	15.2	15.2 19.5 29.4	
6 ²⁾	187.1	101.8	101.8	15.5	21.7	
7 ³⁾	187.3	105.9	105.9	15.8	29.5	
8 ¹⁾	191.3	88.8	88.8	15.1	23.3	
9	191.6	76.8	88.5	14.6	41.6	
10	191.3	73.5	97.2	14.8	32.6	
11	191.3	86.0	89.4	14.9	16.7 162.5	
12	190.8	75.6	89.0	14.2	68.3	
13	190.3	89.1	89.1	14.5	68.1	

verteilung im kationischen Ring verändern können. Um dies zu prüfen, wurden ^{13}C -NMR-Messungen an einer Reihe von entsprechend substituierten Verbindungen **1**–**13** durchgeführt (Tab. 4).

Die Darstellung der Perchlorate erfolgte aus den in Tab. 4 rechts angegebenen Verbindungen. Nach Möglichkeit wurden die entsprechenden 1-Acetoxy-2-brom-Verbindungen⁵⁾ in Toluol mit wasserfreiem Silberperchlorat⁶⁾ umgesetzt⁷⁾. Das 1,3-Dioxolan-2-ylum-Salz fällt zusammen mit dem Silberbromid aus und wird mit Acetonitril extrahiert. Als weiteres Verfahren wurde die Umsetzung von Orthoestern mit Methyljodid und Silberperchlorat angewandt⁷⁾. Aus ditertiären 1,2-Diolen sind die Perchloratsalze direkt mit Acetanhydrid und Perchlorsäure gewinnbar⁸⁾. Die Salze sind kristallin oder in amorpher Form erhältlich. Jedoch sind sie recht empfindlich und wurden daher in allen Fällen durch ihre ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren charakterisiert.

In den ^1H -NMR-Spektren ist die hohe Tieffeldverschiebung des Signals der 2-Methylgruppe (1.5–1.8 ppm) nach $\delta = 2.7$ –2.8 ppm charakteristisch. 4- und 5-H zeigen im Vergleich mit Dioxolanen ebenfalls eine Verschiebung (1.2–1.5 ppm) zu tiefem Feld. Die Kopplungen zwischen 4- und 5-H weisen bei allen Verbindungen für *cis*- und *trans*-Kopplungen einen ähnlichen recht hohen Betrag auf: $J_{4,5\text{cis}}$ 8.2–9.0, $J_{4,5\text{trans}}$ 7.6–9.1 Hz. Dies ist überraschend, denn da **6** und **1** nach der Röntgenstrukturanalyse einen planaren 1,3-Dioxolan-2-ylum-Ring aufweisen, ist bei allen anderen Verbindungen **1**–**13**, nur mit der Ausnahme von **8**, ebenfalls ein planarer Ring zu erwarten, bei dem sich Torsionswinkel für 4-H/5-H von 0 und 120° ergeben.

Vor der Diskussion der ^{13}C -NMR-Daten seien die Ergebnisse von ESCA-Messungen⁹⁾ an 1,3-Dioxolan-2-ylum-Salzen und verwandten Verbindungen mitgeteilt, die gleichfalls Schlüsse über Ladungsverteilungen in Carboxonium-Systemen zulassen. Die Tetramethylverbindung **15** erwies sich für eine ESCA-Messung als geeignet. Es ließen sich C1s- und O1s-Bindungsenergien bestimmen. In **15** wurde SbCl_6^- als Anion gewählt, um im O1s-Spektrum eine Überlappung mit Sauerstoffsignalen des ClO_2^- -Anions zu vermeiden.

Da kaum ESCA-Werte dieser Substanzklasse bekannt sind, wurden zum Vergleich das ungeladene Acetal **14** und das Triäthylloxonium- SbCl_6 -Salz **16** mit vermessen. Die ungewöhnliche Verbindung **14** mußte deshalb gewählt werden, da dies das einzig verfügbare Acetal war, das die für eine ESCA-Messung notwendige geringe Flüchtigkeit besitzt. In Tab. 5, die die Ergebnisse zusammenfaßt, wurden zwei Werte der Oxocarbenium-Ionen **17** und **18** mit aufgenommen, die von Olah¹⁰⁾ bestimmt wurden.

⁵⁾ B. T. Golding, D. R. Hall und S. Sakrikar, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1973**, 1214.

⁶⁾ J. Radell, J. W. Connolly und A. J. Raymond, J. Amer. Chem. Soc. **83**, 3958 (1961).

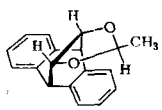
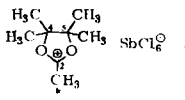
⁷⁾ H. Meerwein, K. Bodenbrenner, P. Borner, F. Kunert und K. Wunderlich, Liebigs Ann. Chem. **632**, 38 (1960).

⁸⁾ G. N. Dorofeenko und L. V. Meshiritskaya, J. Gen. Chem. USSR **38**, 1145 (1968) [C. A. **69**, 67271 (1968)].

⁹⁾ K. Siegbahn und Mitarb., ESCA, Atomic, Molecular and Solid State Structure Studied by Means of Electron Spectroscopy, Almquist & Wiksells, Uppsala 1967.

¹⁰⁾ G. D. Mateescu, J. L. Riemenschneider, J. J. Svoboda und G. A. Olah, J. Amer. Chem. Soc. **94**, 7191 (1972).

Tab. 5. Aus ESCA-Spektren bestimmte O 1s- und C 1s-Bindungsenergien

Substanz	O 1s (eV)	C 1s (eV)
14 	531.3	
15 	SbCl ₆ [⊖] 534.3	CH ₃ :284.7 OCH ₂ :286.9 C [⊕] :290.0
16 (CH ₃ CH ₂) ₃ O [⊕] SbCl ₆ [⊖]	535.1	CH ₃ :284.5 OCH ₂ :286.6
17 ¹¹⁾ CH ₃ C=O [⊕] SbF ₆ [⊖]		CH ₃ :285.8 C [⊕] :291.8
18 ¹¹⁾ C ₆ H ₅ C≡O [⊕] SbF ₆ [⊖]		CH:284.8 C [⊕] :289.9

Das C 1s-ESCA-Spektrum des Salzes **15** weist drei Peaks im Intensitätsverhältnis 5:2:1 auf. Der Fünfkohlenstoff-Peak bei 284.7 eV ist den fünf Methylgruppen zuzuordnen. Der Wert entspricht dem, wie er für normale am Kohlenstoff gebundene Methylgruppen gefunden wird (vgl. **16**). Bemerkenswert ist, daß die Acetoxoniummethylgruppe C6 kein abgespaltenes Signal liefert. Sie ist trotz der benachbarten positiven Ladung an C2 nicht verschieden von den anderen Methylgruppen.

Das Zweikohlenstoff-Signal von **15** bei 286.9 eV ist C4 und C5 zuzuordnen. Es liegt um 2.2 eV höher, was anzeigt, daß beide C-Atome einen erheblichen Anteil an positiver Ladung besitzen müssen. Von Interesse ist der Vergleich mit dem Spektrum des Oxoniumsalzes **16**. Bei **16** zeigt das Signal der dem Oxoniumsauerstoff benachbarten CH₂-Gruppen mit 286.6 eV einen Wert, der sogar, wenn auch geringfügig, noch unter dem von C4 und C5 in **15** liegt. Beide Kohlenstofftypen in **16** und **15** sollten also ähnliche positive Ladungsanteile tragen.

Den höchsten Wert mit 290.0 eV findet man im Spektrum von **15** wie erwartet für das Einkohlenstoff-Signal von C2. An C2 ist somit der größte Anteil der positiven Ladung lokalisiert. Der gefundene Wert entspricht etwa dem, den Olah¹⁰⁾ für das Phenylloxocarbenium-Ion **18** angibt. Den höchsten Wert von 291.8 eV findet Olah¹⁰⁾ bei dem Methyloxocarbenium-Ion **17**. Von diesem Ion ist auch eine „ab initio“-Berechnung der Ladungsverteilung durchgeführt worden, die C2 einen positiven Ladungsanteil von +0.75e zumißt¹¹⁾.

Die O 1s-Bindungsenergie der beiden Sauerstoffe in **15** wurde aus dem ESCA-Spektrum mit 534.3 eV ermittelt. Die zur Beurteilung des Wertes notwendigen Vergleichswerte lieferten die Spektren von **14** und **16**. Es ist erkennbar, daß der Wert der Sauerstoffe in **15** nur um 0.8 eV unter dem Wert des Triäthyloxonium-Sauerstoffs in **16**, aber um 3.0 eV über dem des ungeladenen Dioxolans **14** liegt. Die Ladung an den Sauerstoffen des 1,3-Dioxolan-2-ylum-Ions ähnelt somit stark den Verhältnissen im Triäthyloxonium-Salz. Gegenüber dem Dioxolan ist eine eindeutige Abnahme von Elektronendichte am Sauerstoff zu beobachten.

¹¹⁾ J. D. Pulver und M. A. Whitehead, Can. J. Chem. **51**, 2220 (1973).

Zusammenfassende Diskussion der Röntgenstruktur-, CIs-ESCA- und ^{13}C -NMR-Daten

Zur Diskussion der Ladungsverteilung im 1,3-Dioxolan-2-ylum-Ring sind zunächst die Bindungsabstände im Ring zu betrachten, die in Tab. 6 von den röntgenographisch vermessenen Verbindungen zusammengestellt und mit denen des 2,2'-Bi-1,3-dioxolans¹²⁾ verglichen werden. Es ist erkennbar, daß die Bindungen C2—O1 und C2—O3 gemäß ihrem hohen Doppelbindungsanteil auf 1.24–1.28 Å gegenüber dem Dioxolan (1.40 Å) stark verkürzt sind, was durch stark positive Ladungsanteile an C2 bedingt wird. Die Differenzen zwischen C2—O1 und C2—O3 sind bei den an sich symmetrischen Molekülen auf spezielle Kristallkräfte zurückzuführen, da die Packung der Schichten von Kation und Anion versetzt ist. Bemerkenswert ist, daß die Abstände in der Grundverbindung **1** und den an 4,5-substituierten Verbindungen **6** und **8** kaum Unterschiede aufweisen.

Eine Substitution an C4 und C5 beeinflusst somit das mesomere System $\text{O}=\text{C}^{\oplus}-\text{O}$ kaum.

Tab. 6. Bindungslängen (Å) des Fünfringes der vermessenen 1,3-Dioxolan-2-ylum-Salze und des Bi-1,3-dioxolans

Bindung	6	8	1	INDO-Rechnung ¹³⁾ von 1	2,2'-Bi-1,3-dioxolan ¹²⁾
C2—O1	1.24	1.27	1.25	1.33	1.40
C2—O3	1.28	1.28	1.26	1.33	1.40
C2—C6	1.50	1.48	1.45	1.44	1.52
C4—O3	1.52	1.48	1.47	1.40	1.41
C5—O1	1.52	1.50	1.48	1.40	1.41
C4—C5	1.57	1.54	1.50	1.49	1.53

Die Bindungen C4—O3 und C5—O1 sind im Vergleich zum Dioxolan (1.41 Å) erheblich aufgeweitet (1.47–1.52 Å). Die Bindungsdehnung kann auf einen Abzug von Bindungselektronen durch das Dioxocarbeniumsystem zurückgeführt werden. Die so hervorgerufene Polarisierung bedingt deutliche positive Ladungsanteile an C4 und C5. Tab. 6 zeigt, daß jetzt aber die Bindungsdehnung von der unsubstituierten Verbindung **1** über **8** zur Tetramethylverbindung **6** kontinuierlich zunimmt. Methylsubstituenten am C4 und C5 verstärken offensichtlich infolge ihrer Neigung zur Elektronenabgabe die Polarisierung der C4—O3- und C5—O1-Bindung.

Die C2—C6-Bindung ist in **1** gegenüber einer $\text{C}(\text{sp}^2)-\text{C}(\text{sp}^3)$ -Bindung leicht verkürzt. Bei **8** und **6** kann sie als normal angesehen werden (1.48–1.50 Å). Dieses zeigt deutlich, daß eine „non bonded“ protonierte Ketenform mit einer Doppelbindung zwischen C2—C6, wie sie gleichfalls als mesomere Grenzstruktur für 1,3-Dioxolan-2-ylum-Verbindungen angenommen wurde¹⁴⁾, kaum einen wesentlichen Anteil haben sollte. Dies steht mit den ESCA- und ^{13}C -NMR-Daten in guter Übereinstimmung.

¹²⁾ S. Furberg und O. Hassel, *Acta Chem. Scand.* **4**, 1584 (1950).

¹³⁾ C. U. Pittman, T. B. Patterson jr. und L. D. Kispert, *J. Org. Chem.* **38**, 471 (1973).

¹⁴⁾ D. Cassimatis, J. P. Bounin und T. Theophanides, *Can. J. Chem.* **48**, 3860 (1972).

Tab. 6 enthält ferner die von Pittman et al.¹³⁾ mit einer INDO-Näherung errechneten Abstände von 1. Die Übereinstimmung mit den gemessenen Werten ist nicht sehr überzeugend. Insbesondere kommen die beträchtlichen Bindungsverkürzungen von C2–O1/C2–O3 und Bindungsaufweitungen C4–O3/C5–O1 hier nicht zum Ausdruck. Es ist aber zu bemerken, daß das angewandte Rechenverfahren die Bindungslängen unterbewertet.

Eine Auswertung der ESCA-Daten aus Tab. 5 kann in der Weise erfolgen, daß man für das Oxocarbenium-C-Atom von 17 (291.8 eV) die berechnete Ladung $0.73e^{11)}$ und für die geringste Verschiebung von 284.5 eV der Methylgruppen die Ladung $0.00e$ zu Grunde legt. Dies steht mit anderen Messungen⁹⁾ in Übereinstimmung. Bei Annahme einer linearen Abhängigkeit⁹⁾ ergibt sich dann für den 1,3-Dioxolan-2-ylum-Ring der Tetramethylverbindung 15 die in 22 angegebene Ladungsverteilung. Danach ist dem C2 eine positive Ladung von $+0.55e$, den beiden Ringatomen C4 und C5 eine von je $+0.24e$ zuzuordnen, während C6 keine Ladung trägt.

Dieses Ergebnis korrespondiert völlig mit den Ableitungen aus den Röntgenstrukturdaten, nach denen C2 zwar den größten Anteil positiver Ladung besitzt, aber auch an C4 und C5 entsprechende Anteile vorhanden sein müssen. Es entspricht auch den Erfahrungen beim chemischen Verhalten der Verbindungen, denn 1,3-Dioxolan-2-ylum-Ringe werden zwar bevorzugt am C2 nucleophil angegriffen, sie können aber als ambidente Kationen auch an C4 oder C5 nucleophil geöffnet werden.

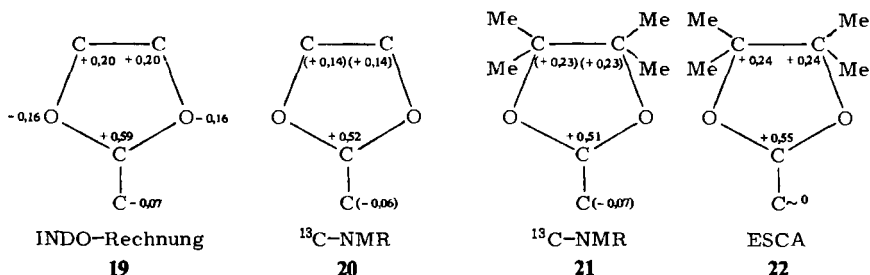
Für die Sauerstoffe in 15 läßt sich aus dem ESCA-Spektrum kein entsprechend abgeschätzter Ladungswert angeben, da bisher die Bezugswerte fehlen. Die Sauerstoffe in 15 sind etwa im gleichen Maße wie in 16 positiviert. Es ist aber zu berücksichtigen, daß normale Dioxolansauerstoffe infolge der Elektronennegativität eine hohe negative Gesamtladung von $\approx -0.35e$ tragen⁹⁾, die im 1,3-Dioxolan-2-ylum-Ion 15 entsprechend verringert wird und die im Vergleich zu den Kohlenstoffen noch deutlich negative Werte annehmen sollte.

Die aus dem ESCA-Spektrum ermittelte Ladungsverteilung sollte sich in den ^{13}C -NMR-Spektren der 1,3-Dioxolan-2-ylum-Salze durch entsprechende chemische Verschiebungen zu erkennen geben. Dies ist, wie Tab. 4 zeigt, auch der Fall. Das Signal von C2 ist bei den Verbindungen 1–13 nahezu konstant zwischen $\delta = 187–191$ ppm zu tiefstem Feld verschoben. Gegenüber dem neutralen Dioxolan (vgl. Tab. 7) beträgt die Differenz der C2-Verschiebung etwa 100 ppm. Auch C4 und C5 weisen infolge Anwesenheit positiver Ladung eine Tieffeldverschiebung auf. Die Differenz zwischen den beiden Grundtypen 1 (Tab. 4) und 23 (Tab. 7) beträgt hier 11.1 ppm. Erwartungsgemäß variieren die Werte jedoch je nach dem Ausmaß der Substitution an C4 und C5. Die Acetoxoniummethylgruppe C6 weist dagegen bei 1–13 eine nahezu gleiche chemische Verschiebung von $\delta = 14.2–15.8$ ppm auf, die im Bereich normaler an Alkylgruppen gebundener Methylgruppen liegt. Dieser Befund stimmt ausgezeichnet mit den Aussagen der ESCA-Spektren überein, nach denen dem C6 eine Ladung um $\approx 0.0e$ zuzuordnen ist.

Eine allgemein gültige lineare Beziehung zwischen ^{13}C -NMR-spektroskopischer chemischer Verschiebung und Ladungsdichte am C-Atom ist zweifellos nicht gegeben¹⁵⁾.

¹⁵⁾ J. B. Stothers, Carbon-13-NMR-Spectroscopy, Academic Press, New York und London 1972.

Innerhalb bestimmter Substanzklassen sind jedoch unter vergleichbaren Verbindungen derartiger Beziehungen anwendbar¹⁶⁾. So hat Olah¹⁷⁾ für den Carbenium-Kohlenstoff von Carboxonium-Ionen an Hand eines größeren Versuchsmaterials die empirische Formel $\delta_{\text{CS}_2} = -306 (1 - q_r) + 160 \text{ ppm}$ entwickelt. Hierin bedeuten $1 - q_r$ die formale Ladung des C-Atoms und δ_{CS_2} die auf CS_2 bezogene chemische Verschiebung. Das C2 der 1,3-Dioxolan-2-ylum-Salze ist zweifelsfrei in die Olahsche Substanzklasse einzuordnen, so daß eine Anwendung der Formel statthaft erscheint. Hierbei ergeben sich für 1 am C2 eine positive Ladung von $+0.52e$ und für 6 entsprechend $+0.51e$. Beide Werte sind in die Formeln 20 bzw. 21 eingetragen. Wie der Vergleich mit 22 zeigt, ist die Übereinstimmung mit den Ergebnissen des ESCA-Spektrums bemerkenswert gut.



Nicht statthaft ist es an sich, die Olahsche Formel auch auf die Atome C4, C5 und C6 anzuwenden. Eine rohe Abschätzung der Werte wurde jedoch eingedenk dieses Vorbehaltes hiermit vorgenommen. Die erhaltenen Werte sind für 1 in 20 und 6 in 21 in Klammern angegeben. Ein Vergleich der Werte der Tetramethylverbindung 21 mit denen des ESCA-Spektrums der gleichen Verbindung 22 zeigt eine überraschend befriedigende Übereinstimmung. Besonders gut kommt bei 21 ebenfalls heraus, daß für C6 keine Ladungsanteile anzusetzen sind.

In 19 ist zum Vergleich die Ladungsverteilung angegeben, wie sie sich aus der INDO-Rechnung des Grundkörpers 1 von Pittman¹³⁾ ergibt, wobei 19 mit 20 zu vergleichen ist. Es ist erkennbar, daß die Rechnung die Ladungsverteilung im 1,3-Dioxolan-2-ylum-System sehr viel besser wiedergibt als die Atomatomabstände, bei denen Abweichungen auftraten. In Anbetracht des vereinfachten Rechenverfahrens ist die Übereinstimmung zwischen 19 und 20 recht befriedigend. Die für die Sauerstoffe angegebenen negativen Werte von -0.16 eV sind auch gut mit den bereits diskutierten gefundenen O1s-Bindungsenergien der Sauerstoffe im ESCA-Spektrum von 6 vereinbar.





Die Problematik der Beurteilung der Ladungsdichte am C4 und C5 aus den ¹³C-NMR-Spektren liegt darin, daß ganz allgemein das Signal eines C-Atoms, an dem eine zusätzliche Alkylsubstitution vorgenommen wird, eine Tieffeldverschiebung aufweist¹⁵⁾. Dies zeigen auch die in Tab. 7 wiedergegebenen Acetale. Um diese Schwierigkeit zu umgehen, wurden für C4 bzw. C5 die Differenzen der chemischen Verschiebungen zwischen 1,3-Dioxolanen (Tab. 7) und entsprechenden 1,3-Dioxolan-2-ylum-Ionen (Tab. 4) er-

¹⁶⁾ H. Spiesscke und W. G. Schneider, Tetrahedron Lett. 1961, 468.

¹⁷⁾ G. A. Olah und A. M. White, J. Amer. Chem. Soc. 90, 1884 (1968).

mittelt. Aus der letzten Spalte von Tab. 7 ist zu ersehen, daß diese Differenz von der unsubstituierten Verbindung zur Tetramethylverbindung kontinuierlich zunimmt. Hieraus kann abgeleitet werden, daß Methylsubstitutionen am C4 bzw. C5 die Ladungsanteile an diesen Atomen in 1,3-Dioxolan-2-ylum-Systemen zusätzlich erhöhen. Dies heißt, daß die C4–O3- und C5–O1-Bindung zusätzlich polarisiert wäre, was sehr gut mit den Röntgenstrukturdaten zu vereinen ist, denn für die C4–O3- und C5–O1-Bindungen wurde, wie erörtert, in der Tetramethylverbindung **6** eine höhere Bindungsaufweitung als in der Grundverbindung **1** gefunden. Von dieser zusätzlichen Ladungsdelokalisierung bleibt aber das mesomere $O \equiv C \equiv O$ -System unberührt.

Tab. 7. ^{13}C -NMR-Spektren von 1,3-Dioxolanen in Acetonitril (ppm auf TMS ber.), Differenz der chemischen Verschiebung von C4 und C5 mit Verbindungen der Tab. 4

1,3-Dioxolan	C 2	C 4	C 5	C 6	Subst. an C 4/C 5	Vergleichs-Subst. (Tab. 4)	Differenz $\Delta\delta$ C 4 bzw. C 5
23 	100,2	64,2	64,2	18,6		1	11,1
24 	106,6	73,6	73,6	28,1 25,1	15,0	3	14,2
25 	107,1	78,1	78,1	36,1	16,2	4	13,0
26 	97,2	81,5	81,5	21,2 21,9	24,1 21,9	6	20,3

Alle angewandten Meßmethoden haben einheitlich gezeigt, daß am C6 eine Ladungsdichte um $\approx 0,0e$ angenommen werden muß. Trotzdem findet man in den ^1H -NMR-Spektren der 1,3-Dioxolan-2-ylum-Verbindungen für die Protonen einer 2-Methylgruppe immer starke Tieffeldverschiebungen von 1,5–1,8 ppm gegenüber den entsprechenden 1,3-Dioxolanen. Diese Tieffeldverschiebungen, die für alle Acetoxoniumverbindungen charakteristisch sind, wurden bisher auf die Wirkung des benachbarten positivierten Zentrums zurückgeführt und auch quantitativ in diesem Sinne ausgewertet¹⁸⁾. Diese Betrachtungsweise ist nach den vorliegenden Befunden sicher unrichtig. Die Tieffeldverschiebung der Protonen dürfte durch eine magnetische Anisotropiewirkung des mesomeren π -Systems der Carboxoniumgruppe erfolgen. Außerdem sind infolge der Umhybridisierung der Sauerstoffe deren freie sp^2 -Orbitale den Wasserstoffen der Methylgruppe stärker genähert als im 1,3-Dioxolan. Der Kohlenstoff C6 liegt dagegen in der Knotenebene des Molekülorbitals und bleibt daher unbeeinflusst, während die Wasserstoffe im Mittel sich außerhalb dieser Ebene aufhalten. Abb. 2 soll diese Verhältnisse demonstrieren.

¹⁸⁾ H. Hart und D. A. Tomalia, Tetrahedron Lett. **1966**, 3383, 3389; **1967**, 1347.

2,4-Dimethyl-1,3-dioxolan-2-ylum-perchlorat (2): Aus 0.95 g (5.25 mmol) 1-Acetoxy-2-brompropan²⁰⁾ (Sdp. 59°C/13 Torr; n_D^{20} 1.4495) mit 1.1 g (5.3 mmol) AgClO_4 wie bei 1. 0.69 g (66%) Sirup, aus dem 0.51 g (49%) Kristalle, Schmp. 45–47°C, erhältlich sind. Stark hygroskopische Substanz, die bei der Elementaranalyse verpufft. — $^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): 5-H δ = 5.32, 5'-H 4.75, 4-H 5.77, 2- CH_3 2.69, 4- CH_3 1.72 ppm. $J_{4,5}$ 9.1, $J_{4,5'}$ 9.0, $J_{5,5'}$ 9.1 Hz.

erythro- und threo-2,4,5-Trimethyl-1,3-dioxolan-2-ylum-perchlorat (3 und 4): 2.15 g (11 mmol) eines Gemisches von 35% erythro- und 65% threo-2-Acetoxy-3-brombutan²¹⁾ (Sdp. 71–74°C/20 Torr; n_D^{20} 1.4485) werden mit 2.5 g (12 mmol) AgClO_4 in 10 ml Toluol wie bei 1 umgesetzt. 1.4 g (60%) farbloses Öl, das aus 30% erythro- und 70% threo-Verbindung besteht. — $^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): erythro: 4- und 5-H δ = 5.77, 2- CH_3 2.63, 4,5- CH_3 1.58. threo: 4- und 5-H 5.30, 2- CH_3 2.63, 4,5- CH_3 1.70 ppm.

2-Acetoxy-3-brom-2-methylbutan: 1 mol 2-Methyl-2-buten und 1.05 mol *N*-Bromsuccinimid werden in der zehnfachen Menge Eiswasser suspendiert und mit einigen Tropfen Essigsäure versetzt. Nach Abklingen der exothermen Reaktion wird 2 h bei 50°C gerührt, mit Ammoniak neutralisiert und mit Äther extrahiert. Die Ätherphase wird mehrmals mit Wasser gewaschen, getrocknet und fraktioniert destilliert. Ausb. 69%. Sdp. 68.5°C/13 Torr, n_D^{20} 1.4522. — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): CH_3 δ = 1.50 s, CH_3 1.62 d, CH 4.67 q, OAc 1.92 ppm.

$\text{C}_7\text{H}_{13}\text{BrO}_2$ (209.1) Ber. C 40.20 H 6.26 Gef. C 40.35 H 6.18

2,4,4,5-Tetramethyl-1,3-dioxolan-2-ylum-perchlorat (5): 1.75 g (8 mmol) 2-Acetoxy-3-brom-2-methylbutan werden wie bei 1 mit 1.85 g (8.5 mmol) AgClO_4 in 10 ml Toluol umgesetzt. 1.1 g (69%) farbloses Öl, das bei –20°C langsam kristallisiert. Schmp. 67–68°C. — $^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): 5-H δ = 5.40, 2- CH_3 2.68, CH_3 1.62, 1.64 und 1.80 ppm.

4-Chlormethyl-2-methyl-1,3-dioxolan-2-ylum-perchlorat (9): 1.6 g (7.5 mmol) 1-Acetoxy-2-brom-3-chlorpropan¹⁹⁾ (Sdp. 60–62°C/1 Torr, n_D^{20} 1.4782) werden wie bei 1 mit 1.6 g (7.7 mmol) AgClO_4 in 10 ml Toluol bei 0°C umgesetzt. 1.2 g (68%) Kristalle, Schmp. 62.5–63.0°C. — $^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): 5-H δ = 5.40, 5'-H 5.08, 4-H 5.97, 2- CH_3 2.77, CH_2 4.10 ppm. $J_{4,5}$ 8.2, $J_{4,5'}$ 9.1, $J_{5,5'}$ 10.0 Hz.

4-tert-Butyl-2-methyl-1,3-dioxolan-2-ylum-perchlorat (10): 4.9 g (22 mmol) 1-Acetoxy-2-brom-3,3-dimethylbutan²²⁾ (Sdp. 40–42°C/1 Torr, n_D^{20} 1.4700) werden wie bei 1 mit 5.0 g (24 mmol) AgClO_4 in 40 ml Toluol umgesetzt. Ausb. 2.95 g (53%) Kristalle, Schmp. 67–69°C. — $^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): 4- und 5-H δ = 5.28–5.31, 2- CH_3 2.77, tert-Butyl 1.03 ppm.

erythro-3-Acetoxy-2-brombuttersäure-methylester: 1 mol Crotonsäure-methylester werden, wie oben beschrieben, mit 1.05 mol *N*-Bromsuccinimid umgesetzt. Ausb. 74%. Sdp. 65–66°C/1 Torr, n_D^{20} 1.4570. — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): 2-H δ = 4.25 d, 3-H 5.10 p, 4-H 1.38 d, Ester- CH_3 3.72, OAc 1.97 ppm.

$\text{C}_7\text{H}_{11}\text{BrO}_4$ (239.1) Ber. C 35.15 H 4.65 Gef. C 35.29 H 4.55

trans-4-Methoxycarbonyl-2,5-dimethyl-1,3-dioxolan-2-ylum-perchlorat (11): 1.8 g (7.5 mmol) erythro-3-Acetoxy-2-brombuttersäure-methylester werden wie bei 1 mit 1.7 g (8 mmol) AgClO_4 bei 0°C in 10 ml Toluol umgesetzt. 1.26 g (65%) Kristalle, Schmp. 68–69.5°C. — $^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): 4-H δ = 5.57, 5-H 6.10, 2- CH_3 2.82, 5- CH_3 1.83, OCH_3 3.84 ppm. $J_{4,5}$ 9.0 Hz.

4-Methoxymethyl-2-methyl-1,3-dioxolan-2-ylum-perchlorat (12): 1.35 g (6.5 mmol) eines Gemisches von 70% 2-Acetoxy-1-brom-3-methoxypropan und 30% 1-Acetoxy-2-brom-3-methoxy-

²⁰⁾ J. Jary und K. Kefurt, Collect. Czech. Chem. Commun. **31**, 1803 (1966).

²¹⁾ J. K. Kochi und D. M. Singleton, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 1582 (1968).

²²⁾ S. J. Hurst und J. M. Bruce, J. Chem. Soc. **1963**, 1321.

propan (Sdp. 91–93°C), dargestellt aus Allylmethyläther mit *N*-Bromsuccinimid, werden wie bei 1 mit 1.60 g (7.4 mmol) AgClO_4 in 15 ml Toluol bei –10°C umgesetzt. Aus dem dunkelbraunen Sirup kristallisieren bei –20°C 0.91 g (61%), Schmp. 47–49°C. – $^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): 5-H δ = 5.30, 5'-H 5.05, 4-H 5.85, 2- CH_3 2.75, CH_2 3.80, OCH_3 3.38 ppm. $J_{4,5}$ 7.6, $J_{4,5'}$ 9.2, $J_{5,5'}$ 9.3 Hz.

1,4-Di-O-methyl-L-threit: 30 g (0.12 mol) 2,3-*O*-Isopropyliden-*L*-weinsäure-diäthylester in 170 ml absol. Äther werden bei –40 bis –50°C zu 5.1 g (0.134 mol) LiAlH_4 in 170 ml Äther gegeben. Es wird 1 h bei 20°C gerührt und 2 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Zugabe von 20 ml Wasser und 10 min Erhitzen wird filtriert und der Rückstand noch zweimal mit heißem Methylenchlorid ausgekocht. Nach Einengen der organischen Phasen verbleiben 15.7 g (79%) 2,3-*O*-Isopropyliden-*L*-threit. Der Sirup wird in 100 ml THF gelöst, 1 h mit 5.0 g (0.21 mol) Natriumhydrid gerührt und mit 27 g (0.19 mol) Methyljodid in 100 ml THF 2 h erhitzt. Nach Abzug des THF wird in CHCl_3 gelöst, mit Wasser gewaschen, getrocknet und destilliert. 12.2 g (77%) 1,4-*Di-O-methyl-2,3-O-isopropyliden-L-threit*, Sdp. 56–57°C/0.2 Torr, $[\alpha]_D^{20}$ = –11° (c = 2 in CHCl_3). Zur Hydrolyse werden 9.6 g (0.05 mmol) in 120 ml 80proz. wäbr. Methanol mit 4 ml Dowex 50 WX 8 (H^+) 1 h erhitzt. Nach Filtrieren und Einengen wird die Lösung des Rückstands in CHCl_3 mit NaCl -Lösung gewaschen und eingengt. 6.35 g (85%) 1,4-*Di-O-methyl-L-threit* kristallisieren aus wenig Pentan bei 0°C. Schmp. 26–28°C, $[\alpha]_D^{20}$ = –3° (c = 4 in CHCl_3).

$\text{C}_4\text{H}_{14}\text{O}_4$ (150.2) Ber. C 48.00 H 9.40 Gef. C 47.33 H 9.46

2-Äthoxy-4,5-trans-bis(methoxymethyl)-2-methyl-1,3-dioxolan: 6.0 g (0.04 mol) 1,4-*Di-O-methyl-L-threit* werden mit 18 g (0.08 mol) Orthoessigsäure-triäthylester und einer Spatelspitze *p*-Toluolsulfonsäure 1 h auf 100°C erhitzt. Es wird mit Äther verdünnt, mit K_2CO_3 gerührt, filtriert und eingengt. Die Fraktionierung ergibt 6.7 g (76%) Öl. Sdp. 91–93°C/20 Torr, $[\alpha]_D^{20}$ = –7.5° (c = 5 in CHCl_3).

$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_5$ (220.5) Ber. C 54.55 H 9.09 Gef. C 54.45 H 9.05

4,5-trans-Bis(methoxymethyl)-2-methyl-1,3-dioxolan-2-ylum-perchlorat (13): Zu 1.84 g (8.55 mmol) 2-Äthoxy-4,5-*trans-bis(methoxymethyl)-2-methyl-1,3-dioxolan* und 1.83 g (8.7 mmol) AgClO_4 in 10 ml absol. Nitromethan werden bei –5°C unter Rühren 1.25 g (8.8 mmol) Methyljodid in 5 ml Nitromethan getropft. Es wird 7 h bei Raumtemp. gerührt, dann unter N_2 und Feuchtigkeitsabschluß filtriert und die Lösung eingengt. Durch Zugabe von Äther und CCl_4 werden Kristalle abgeschieden. Umkristallisieren durch Lösen in Acetonitril und Ätherzugabe ist sehr verlustreich. Ausb. 1.62 g (70.5%) Kristalle, Schmp. 58–59°C, $[\alpha]_D^{20}$ = –113° (c = 3 in Nitromethan). – $^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): 4- und 5-H δ = 5.63, 2- CH_3 2.80, CH_2 3.83, OCH_3 3.37 ppm.

[443/75]