

Carboxonium-Verbindungen in der Kohlenhydratchemie, XXXV¹⁾***endo-Envelope-Konformation bei 2-Methyl-cis-4,5-trimethylen-1,3-dioxolan-2-ylium-tetrafluoroborat*****Hans Paulsen *** und **Eike Schüttpelz**Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Hamburg,
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

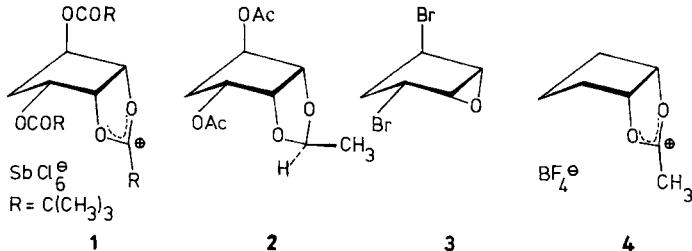
Eingegangen am 11. Januar 1979

2-Methyl-cis-4,5-trimethylen-1,3-dioxolan-2-ylium-tetrafluoroborat (**4**) kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$. Die Röntgenstrukturanalyse ergibt für den Cyclopantanring eine *endo*-Envelope-Konformation.

Carboxonium Compounds in Carbohydrate Chemistry, XXXV¹⁾***endo-Envelope Conformation of 2-Methyl-cis-4,5-trimethylene-1,3-dioxolane-2-ylium Tetrafluoroborate***

2-Methyl-cis-4,5-trimethylene-1,3-dioxolane-2-ylium tetrafluoroborate (**4**) crystallizes monoclinically in the space group $P2_1/c$. As shown by X-ray structure analysis, the cyclopentane ring has an *endo*-envelope conformation.

Wir hatten gefunden, daß bei Acyloxonium-Umlagerungen neben dem 1,2-Prozeß auch ein 1,3-Prozeß auftritt, bei dem beim Umlagerungsschritt ein C-Atom übersprungen wird²⁾. Der normale 1,2-Prozeß ist zwar sehr viel schneller, aber speziell bei Cyclopantanpolyolen wird auch der 1,3-Umlagerungsschritt in erheblichem Ausmaß als Konkurrenzreaktion beobachtet³⁾. Eine 1,3-Umlagerungsreaktion kann jedoch bei einem Acyloxonium-Ion eines Cyclopantanpolyols allgemein nur erfolgen, wenn der Cyclopantanring eine *endo*-Envelope-Konformation vom Typ **1** einnimmt, bei der das dem kationischen Ring gegenüberliegende C-Atom des Cyclopantanringes in Richtung zum 1,3-Dioxolan-2-ylium-Ring abgeknickt ist. Da gerade bei Acyloxonium-Ionen der Cyclopantanpentole der 1,3-Umlagerungsschritt bevorzugt gefunden wurde, vermuten wir, daß bei diesem bicyclischen System die *endo*-Envelope-Konformation allgemein von Bedeutung ist. NMR-Daten sprechen auch bei **2³⁾** und **3⁴⁾** für eine Präferenz der *endo*-Envelope-Konformation.



Leider ließen sich die Konformationen von Acyloxonium-Ionen der Cyclohexanpolymere NMR-spektroskopisch nicht befriedigend klären, da entweder durch Umlagerung mehrere Ionen nebeneinander vorlagen oder die Spektren nicht genügend aufgelöst waren. Die kristallisiert erhaltenen Acyloxonium-Salze des Cyclopentantriools und Cyclopentantetraols erwiesen sich für eine Strukturanalyse ungeeignet, da sie zu instabil waren. Es ist uns jetzt gelungen, den Grundkörper dieser Substanzklasse, das Acetoxonium-Salz **4** des *cis*-1,2-Cyclopentandiols als Tetrafluoroborat zu gewinnen, mit dem eine Röntgenstrukturanalyse ausgeführt werden konnte. Das Salz wurde durch Umsetzen des Ethylorthoacetats des *cis*-1,2-Cyclopentandiols mit Bortrifluorid in Methylenchlorid hergestellt und anschließend mit Tetrachlorkohlenstoff gefällt. Einkristalle ließen sich aus Methylenchlorid/Di-n-butylether durch Zugabe von Ether bei -21°C züchten.

Lösung und Diskussion der Struktur

Ein Einkristall ($0.3 \times 0.3 \times 0.5$ mm) wurde, unter Stickstoff in einem Lindemann-Röhrchen eingeschmolzen, vermessen. Drehkristall-, Weißenberg- und Präzessionsaufnahmen ergaben, daß der Kristall dem monoklinen System Raumgruppe $P2_1/c$ angehört. Messungen auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer (Hilger & Watts) nach der $\Theta/2\Theta$ -Scan-Technik ergaben die in Tab. 1 zusammengestellten kristallographischen Daten. Von 1927 vermessenen symmetrieunabhängigen Reflexen wurden 419 als nicht signifikant ($F < 3\sigma$) eingestuft. Auf eine Absorptionskorrektur wurde verzichtet.

Tab. 1. Kristallographische Daten von **4**

Summenformel:	$[\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_2]\text{BF}_4$
Molmasse:	$213.97 \text{ g mol}^{-1}$
Kristallsystem:	monoklin
Raumgruppe:	$P2_1/c$ (C_{2h}^5 , Nr. 14) ⁵⁾
Gitterkonstanten:	$a = 615.21(11) \text{ pm}$ $b = 1432.65(29) \text{ pm}$ $c = 1117.73(07) \text{ pm}$ $\alpha = \gamma = 90.0 \text{ Grad}$ $\beta = 103.14(07) \text{ Grad}$
Zellvolumen:	$0.95937 \cdot 10^9 \text{ pm}^3$
Formeleinheiten:	4
Dichte:	$\rho_{\text{ber}} = 1.481 \text{ g cm}^{-3}$ $\rho_{\text{gem}} = 1.5 \text{ g cm}^{-3}$ $F(0,0,0) = 440.0$
Wellenlänge:	$\text{Mo}-K_{\alpha} = 70.926 \text{ pm}$
Linearer Absorptionskoeffizient:	1.08 cm^{-1}
Max. hkl -Werte:	7 15 13
Anzahl der Reflexe:	1508
R -Faktor der Endverfeinerung:	$R = 8.23\%$ $R_w = 10.99\%$

Die Lage der Nichtwasserstoffatome wurde durch Direktmethoden mit dem Programm MULTAN⁶⁾ bestimmt. Die isotrope LSQ-Verfeinerung der Atomparameter mit dem Programm ORXFLS/3⁷⁾ konvergierte bei $R = 0.181$ und nach Umstellung auf anisotrope Temperaturfakto-

Tab. 2. Atomparameter von 2-Methyl-*cis*-4,5-trimethylen-1,3-dioxolan-2-ylum-tetrafluoroborat (4) (Standardabweichung in Klammern). Nichtwasserstoffatome $\times 10^4$; Wasserstoffatome $\times 10^3$

Atom	x/a	y/b	z/c	u_{11}	u_{22}	u_{33}	u_{23}	u_{13}	u_{12}
O1	6528(3)	3734(1)	7652(1)	724(10)	655(10)	469(8)	17(7)	215(7)	138(8)
O3	4169(3)	3988(1)	8764(2)	485(8)	540(9)	554(9)	- 1(6)	130(7)	91(6)
C2	4582(4)	3955(1)	7717(2)	628(12)	392(10)	483(11)	- 20(7)	73(9)	- 4(8)
C4	6226(4)	3755(2)	9689(2)	507(11)	553(11)	409(10)	- 41(9)	129(9)	78(9)
C5	7950(4)	3638(2)	8923(2)	491(11)	687(15)	558(12)	31(10)	196(9)	20(10)
C21	2833(7)	4182(2)	6608(3)	856(20)	641(16)	628(16)	42(12)	- 81(15)	64(15)
C41	6201(6)	2810(1)	10266(3)	710(16)	835(20)	875(19)	346(16)	311(15)	184(14)
C51	8890(6)	2682(3)	9146(3)	860(19)	869(21)	741(17)	- 5(15)	251(15)	422(16)
C45	7106(7)	2142(2)	9539(4)	868(20)	484(14)	1174(26)	47(15)	-119(19)	- 1(13)
B	7905(4)	6060(2)	7704(2)	513(11)	532(13)	605(13)	22(9)	69(10)	- 64(9)
F1	7316(3)	7032(1)	7756(1)	864(9)	550(8)	871(10)	0(6)	232(7)	-121(7)
F2	6214(4)	5701(1)	8131(3)	1246(17)	655(10)	1721(21)	- 74(11)	978(18)	-169(9)
F3	7577(6)	5793(2)	6502(2)	1664(23)	1144(16)	689(11)	-126(9)	308(13)	153(15)
F4	9920(4)	5737(2)	8301(3)	767(11)	1165(17)	1596(22)	- 51(13)	294(13)	121(13)
H4	636(7)	423(3)	1015(4)	65(10)					
H5	897(9)	410(3)	907(5)	72(13)					
H211	310(9)	423(3)	593(4)	100(14)					
H212	226(6)	478(3)	675(3)	65(8)					
H213	174(12)	378(6)	668(6)	163(22)					
H41	451(7)	252(3)	1001(4)	86(10)					
H42	670(9)	285(4)	1127(5)	87(13)					
H51	952(5)	254(2)	848(3)	59(7)					
H52	1021(6)	266(2)	989(3)	67(8)					
H451	613(11)	194(5)	874(5)	139(17)					
H452	742(7)	165(3)	1012(4)	77(11)					

C7/79. Tab.2

Tab. 3. Bindungsabstände (pm) und Bindungswinkel (Grad) von 4
(Standardabweichung in Klammern)

O 1 - C 2	125.7(3)	O 3 - C 2	125.3(3)	B-F1	139.6(3)
O 1 - C 5	149.6(3)	O 3 - C 4	147.9(2)	B-F2	134.1(4)
C 5 - C51	148.5(5)	C 4 - C41	151.7(4)	B-F3	136.7(2)
C51 - C45	148.9(6)	C41 - C45	150.6(6)	B-F4	134.8(3)
C 2 - C21	148.1(4)	C 4 - C 5	151.6(4)		
C21 - C2 - O 1	121.1(2)	O 1 - C 5 - C 4	101.1(2)	F1-B-F2	109.0(2)
C21 - C2 - O 3	120.7(3)	O 1 - C 5 - C51	111.5(2)	F1-B-F3	108.8(2)
O 1 - C2 - O 3	117.4(2)	C 4 - C 5 - C51	107.6(2)	F1-B-F4	111.1(2)
C 2 - O1 - C 5	109.1(2)	C 4 - C41 - C45	104.3(3)	F2-B-F3	106.8(2)
C 2 - O3 - C 4	108.8(2)	C 5 - C51 - C45	104.1(3)	F2-B-F4	113.1(2)
O 3 - C4 - C 5	103.1(2)	C51 - C45 - C41	106.0(3)	F3-B-F4	107.7(3)
D 5 - C4 - C41	110.0(2)				
	106.2(2)				

C7/79. Tab.3

Tab. 4. Abweichung der Atome von der besten Ebene in pm.
(x) = Atome, die die Ebene definieren

Ebene	1	2	3
O1	-4.7(x)	-138.1	-106.3
O3	-0.3(x)	-120.8	107.5
C2	-1.4(x)	-186.2	0.0(x)
C4	-1.4(x)	3.1(x)	76.9
C5	5.0(x)	3.1(x)	-74.7
C21	2.8(x)	-	0.0(x)
C41	134.3	-1.9(x)	103.1
C51	114.0	2.0(x)	-115.6
C45	-	-49.7	0.0(x)

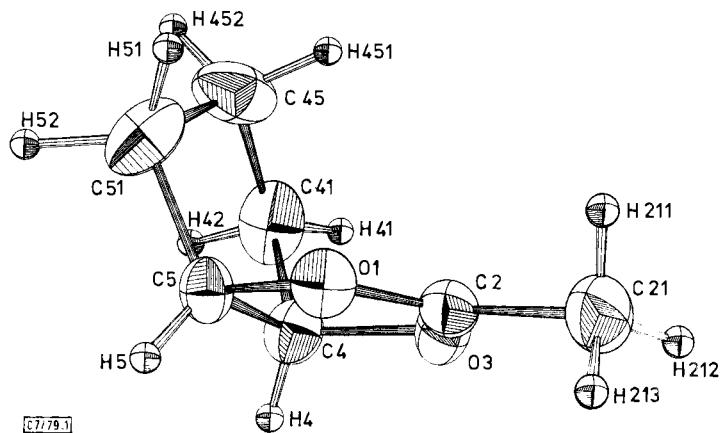


Abb. 1. ORTEP-Darstellung des 2-Methyl-cis-3,4-trimethylen-1,3-dioxolan-2-ylium-Kations von 4

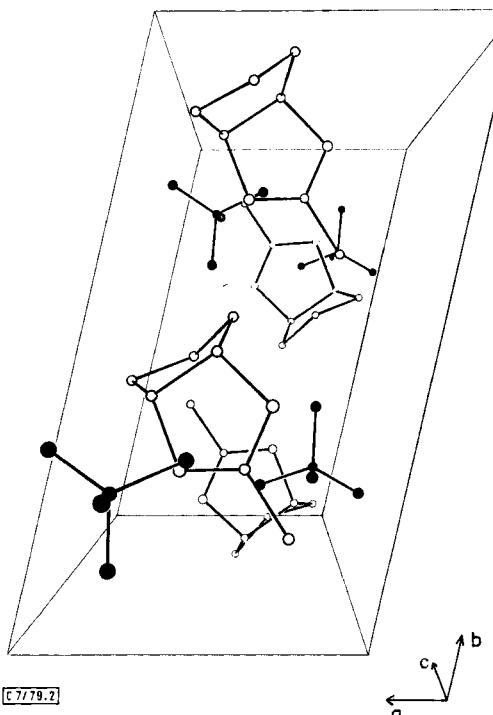


Abb. 2. Elementarzelle mit vier asymmetrischen Einheiten des 2-Methyl-cis-3,4-trimethylen-1,3-dioxolan-2-ylium-tetrafluoroborats (4). Die Wasserstoffatome wurden zur Vereinfachung der Zeichnung fortgelassen. Die Tetrafluoroborat-Tetraeder sind dunkel gezeichnet

ren bei $R = 0.101$, wobei die Temperaturfaktoren der Fluoratome ungewöhnlich groß erhalten wurden. Durch Differenz-Fourier-Analyse mit dem Programm SHELX⁸⁾ wurde daher die Orientierung der Tetrafluoroborat-Tetraeder überprüft. Es ergaben sich nur kleine, zu vernachlässigen Anteile weiterer Einstellungen, so daß die hohen Temperaturfaktoren auf eine starke Schwingungstätigkeit zurückgeführt werden müssen. Ähnliche Befunde waren auch bei Acetoxoniumsalzen von Perchloraten für das Anion beobachtet worden⁹⁾. Desgleichen wurde durch Differenz-Fourier-Analyse die Anordnung des Atoms C45 sorgfältig überprüft. Danach ist die Existenz von Anteilen einer anderen Konformation auszuschließen.

Die Lage der Wasserstoffatome war nur teilweise zu bestimmen. Die restlichen Wasserstoffatome wurden durch Berechnung festgelegt und anschließend alle Wasserstoffatome isotrop mit verfeinert. Die Atomparameter sind in Tab. 2 zusammengestellt¹⁰⁾. Der relative hohe Wert von $R = 0.082$ und $R_w = 0.109$ ist auf die starke Schwingungstätigkeit der Tetrafluoroborat-Tetraeder zurückzuführen.

In Abb. 1 ist die Struktur des Acetoxonium-Kations **4** in einer ORTEP-Zeichnung¹¹⁾ wiedergegeben. Die Bindungsabstände und Bindungswinkel von **4** sind in Tab. 3 zusammengefaßt. Die Abb. 2 gibt eine Elementarzelle mit vier asymmetrischen Einheiten wieder, aus der die Anordnung des Kations zum Anion zu entnehmen ist.

Der 1,3-Dioxolan-2-ylum-Ring in **4** ist weitgehend planar angeordnet. Die Winkelsumme des Ringes von 359.2° und der Torsionswinkel O3 – C4 – C5 – O1 von -5.3° weisen auf die gute Planarität dieses Ringes hin. Auch die berechnete beste Ebene 1 (Tab. 4) durch den 1,3-Dioxolan-2-ylum Ring zeigt, daß die Ringatome einschließlich des Atoms C21 nur wenig von dieser Ebene abweichen. Der kationische Ring hat somit große Ähnlichkeit mit 2-Methyl-1,3-dioxolan-2-ylum-perchlorat⁹⁾, das ebenfalls vollständig planar angeordnet ist.

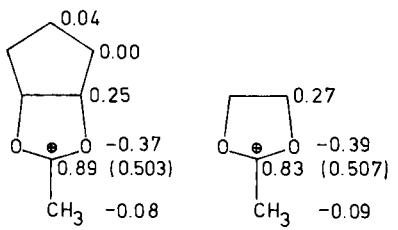
Die beste Ebene 2 wurde durch den Cyclopantan-Ring gelegt. Aus Tab. 4 ist erkennbar, daß C4, C5, C41 und C51 nahezu in einer Ebene liegen. C45 ist in Richtung auf den 1,3-Dioxolan-2-ylum-Ring deutlich herausgedreht. Damit liegt für den Cyclopantan-Ring in der Tat die vermutete *endo*-Envelope-Konformation vor. Der Torsionswinkel der Auslenkung C5 – C4 – C41 – C45 beträgt -15.6° . Der Winkel zwischen den beiden Ebenen 1 und 2 entspricht mit 118.3° nahezu dem Triederwinkel.

Die beste Ebene 3 wurde senkrecht zu den beiden anellierten Ringen durch die Atome C2, C21 und C45 gelegt. Es ist erkennbar, daß die Abstände von dieser Ebene für die entsprechenden Ringatome nicht identisch sind, so daß dem Kation **4** nicht die volle C_3 -Symmetrie zukommt. Die geringe Verzerrung der Ringe dürfte von der versetzten Anordnung von Kation und Anion im Kristallgitter herrühren, wie sie aus Abb. 2 ersichtlich wird. Das auf den 1,3-Dioxolan-2-ylum-Ring gerichtete Fluoratom F2 liegt leicht außerhalb der Ebene 3. Sein Abstand zum positivierten Kohlenstoff C2 beträgt 269.6 pm, die Abstände zu den Atomen O1 und O3 ergeben sich zu 288.4 und 291.4 pm, zu C4 und C5 zu 328.7 und 320.0 pm.

Während die Bevorzugung der *endo*-Envelope-Konformation der Cyclopantan-Ringe in **1**, **2** und **3** noch durch sterische Wechselwirkung der Substituenten verständlich erscheint, ist dieses für **4** und ein unsubstituiertes Cyclopentenoxid kaum gegeben. Für diese beiden Verbindungen haben wir mit Hilfe der semi-empirischen Methode MINDO/3¹²⁾ unter Benutzung des Davidon-Flechtcher-Powell-Verfahrens die Konfor-

mation berechnet. Für **4** ergibt sich dabei für den Torsionswinkel C5 – C4 – C41 – C45 ein Wert von -0.05° ; für Cyclopentenepoxid errechnet sich der entsprechende Torsionswinkel mit -1.0° . Die Übereinstimmung zwischen Rechnung und experimentellen Daten ist somit wenig befriedigend, denn die Rechnung gibt nur andeutungsweise die gefundene *endo*-Envelope-Konformation wieder und liefert somit kaum einen Beitrag zum Verständnis der Präferenz dieser ungewöhnlichen Konformation.

Relativ gut erfaßt jedoch die MINDO/3-Rechnung die Ladungsverteilung in dem kationischen System von **4**. Wie die Bindungsabstände und -winkel im 1,3-Dioxolan-2-ylium-Ring den Verhältnissen beim 2-Methyl-1,3-dioxolan-2-ylium-perchlorat⁹⁾ ähneln, so ist auch die Ladungsverteilung zwischen beiden Verbindungen ähnlich. In Abb. 3 ist die Ladungsverteilung nach einer MINDO/3-Rechnung für beide Kationen angegeben. Für C2 ist auch die π -Ladung (in Klammern angegeben) ermittelt worden. Für die π -Ladung von C2 besteht, wie wir gefunden hatten¹⁾, ein direkter Zusammenhang mit der ^{13}C -NMR-spektroskopischen Verschiebung von C2. Aus dem in Abb. 3 angegebenen Wert errechnet sich die chemische Verschiebung von C2 mit $^{13}\delta = 190.6$, die mit dem experimentellen Wert von $^{13}\delta = 191.1$ in recht guter Übereinstimmung steht.



$$\begin{array}{l} {}^{13}\delta(\text{C}2) = 191.1 \\ \text{[C7/79.3]} \end{array} \quad \begin{array}{l} {}^{13}\delta(\text{C}2) = 191.8 \text{ [ppm]} \end{array}$$

Abb. 3. Ladungsverteilung im 2-Methyl-*cis*-4,5-trimethylen-1,3-dioxolan-2-ylium-Kation (links) und im 2-Methyl-1,3-dioxolan-2-ylium-Kation (rechts), die jeweils nach der MINDO/3-Methode berechnet wurde. Für C2 ist in Klammern jeweils auch die errechnete π -Ladung und die ^{13}C -NMR-chemische Verschiebung angegeben

Experimenteller Teil

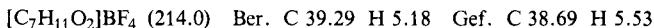
2-Ethoxy-2-methyl-*cis*-4,5-trimethylen-1,3-dioxolan(2-Ethoxy-4,5,6,6ac-tetrahydro-2-methyl-3arH-cyclopenta-1,3-dioxol): 15.6 g *cis*-1,2-Cyclopentandiol (0.137 mol), dargestellt aus Cyclopenten durch *cis*-Hydroxylierung mit Kaliumpermanganat¹³⁾, werden mit einem dreifachen Überschuß an Orthoessigsäure-triethylester mit Benzoesäure als Katalysator unter Rückfluß gekocht. Nach Neutralisieren wird der Ansatz destilliert. Ausb. 15.6 g (59%), Sdp. 83 °C/18 Torr, $n_D^{20} = 1.4314$.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 68-%-Anteil mit $2-\text{CH}_3$ (eq): $\delta = 1.40$ (s, $2-\text{CH}_3$), 3.27 u. 1.16 ($J = 7.0$ Hz, OEt), 4.47 – 4.62 (m, CH), 1.1 – 2.0 (m, CH_2); 32-%-Anteil mit $2-\text{CH}_3$ (ax): $\delta = 1.30$ (s, $2-\text{CH}_3$), 3.45 u. 1.15 ($J = 7.1$ Hz, OEt), 4.32 – 4.47 (m, CH). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3CN) (nur Hauptprodukt): $\delta = 123.2$ (C2), 83.1 (C4 u. C5), 59.1 u. 22.4 (OEt), 34.3 (C41 u. C51), 23.7 (C45).

$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_3$ (172.2) Ber. C 62.77 H 9.36 Gef. C 62.63 H 9.41

2-Methyl-cis-4,5-trimethylen-1,3-dioxolan-2-ylidium-tetrafluoroborat(4,5,6,6ac-Tetrahydro-2-methyl-3arH-cyclopenta-1,3-dioxol-2-ylidium-tetrafluoroborat) (4): 12.3 g 2-Ethoxy-2-methyl-cis-4,5-trimethylen-1,3-dioxolan (3×24 mmol) in 25 ml absol. Methylenchlorid werden unter Stickstoff mit 13.6 g Bortrifluorid-Etherat (4×24 mmol) 1 h gerührt. Das Salz **4** wird mit Tetrachlor-kohlenstoff gefällt und aus Acetonitril/Ether umkristallisiert. Ausb. 12.5 g (81%), Schmp. 145 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3NO_2): $\delta = 6.32$ (m, H4 u. H5), 2.92 (s, H21), 2.50 (m, H42 u. H52 (eq)), 2.12 (m, H41 u. H51 (ax) und H45 (eq)), 1.04 (m, H45 (ax)); $J_{41,42} = 15.5$ Hz. – $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3CN): $\delta = 191.1$ (C2), 97.9 (C4 u. C5), 32.9 (C41 u. C51), 22.0 (C45) u. 15.09 (C21).



Literatur

- ¹⁾ XXXIV. Mitteil.: *H. Paulsen und E. Schüttpeitz*, Org. Magn. Reson., im Druck.
- ²⁾ *H. Paulsen und O. Brauer*, Chem. Ber. **110**, 331 (1977).
- ³⁾ *H. Paulsen und O. Brauer*, Chem. Ber. **110**, 342 (1977).
- ⁴⁾ *R. Steyn und H. Z. Sable*, Tetrahedron **27**, 4429 (1971).
- ⁵⁾ International Table for X-Ray Crystallography, Vol. I, Kynoch-Press, Birmingham 1952.
- ⁶⁾ MULTAN 74, modifiziertes Programm-System nach *G. Germain, P. Main und M. M. Woolfson*, Acta Crystallogr., Sect. A **27**, 368 (1971).
- ⁷⁾ *W. R. Busing, K. O. Martin, H. A. Levy, D. D. Ellison und W. C. Hamilton*, ORXFLS 3, Fortran LSQ-Program, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee 1971.
- ⁸⁾ *G. Sheldrick*, Programs for Crystal Structure Determination, Cambridge 1975.
- ⁹⁾ *H. Paulsen und R. Dammeyer*, Chem. Ber. **109**, 1837 (1976).
- ¹⁰⁾ Die Tab. der Strukturfaktoren ist auf Wunsch vom Verfasser * erhältlich.
- ¹¹⁾ *K. Johnson*, ORTEP: ORNL – 3974, Revised, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee 1966.
- ¹²⁾ *M. J. S. Dewar, R. C. Bingham und D. H. Lo*, J. Am. Chem. Soc. **97**, 1285 (1975). Die Rechnungen wurden mit der IBM-Version von MINDO/3 (QCPE 309) ausgeführt.
- ¹³⁾ *K. Wiberg und K. A. Saegebarth*, J. Am. Chem. Soc. **79**, 2822 (1956).

[7/79]