

Carboxoniumverbindungen in der Kohlenhydratchemie, XXVIII<sup>1)</sup>

## Molekülstruktur des 2-Methyl-4,5-tetramethylen-1,3-dioxolan-2-ylum-perchlorats

Hans Paulsen\* und Rainer Dammeyer

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

Eingegangen am 18. Juni 1975

Die Röntgenanalyse von 2-Methyl-4,5-tetramethylen-1,3-dioxolan-2-ylumperchlorat (**2**) (Raumgruppe  $P2_1/c$ ;  $Z = 4$ ,  $R = 6.7\%$ ) zeigt, daß der Dioxolanyliumring in **2** nicht planar ist, sondern eine „Twist“-Konformation  ${}^4T_5$  mit einem Torsionswinkel  $O1-C5-C4-O3$  von  $25.9^\circ$  einnimmt. Die Anordnung des Cyclohexanrings in **2** liegt zwischen einer Sessel- und einer Halbsesselkonformation.

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

#### Molecular Structure of 2-Methyl-4,5-tetramethylene-1,3-dioxolan-2-ylum Perchlorate

The X-ray analysis of 2-methyl-4,5-tetramethylene-1,3-dioxolan-2-ylum perchlorate (**2**) (space group  $P2_1/c$ ;  $Z = 4$ ,  $R = 6.7\%$ ) shows the non-planarity of the dioxolanylium ring in **2** which adopts a twist conformation  ${}^4T_5$  with a torsional angle  $O1-C5-C4-O3$  of  $25.9^\circ$  instead. The arrangement of the cyclohexane ring in **2** lies between a chair and a half-chair conformation.

Eine Röntgenanalyse des 2,4,4,5,5-Pentamethyl-1,3-dioxolan-2-ylumperchlorats hatte ergeben<sup>2)</sup>, daß trotz einer zweifachen ekliptischen Wechselwirkung je zweier Methylgruppen der 1,3-Dioxolan-2-ylum-Ring in dieser Verbindung vollständig planar ist. Die sterischen Wechselwirkungen werden somit von der Mesomerieenergie des kationischen Systems kompensiert. Läge im 1,2-O-Acetoxoniumsalz des *cis*-Cyclohexan-1,2-diols aus gleichen Gründen der kationische Ring ebenfalls vollständig planar vor, so müßte der ankondensierte Cyclohexanring eine Halbsesselkonformation einnehmen, die der des Cyclohexens oder des 1,2-Epoxycyclohexans entsprechen würde. Da Acetoxonium-Ionen des Cyclohexandiols als intermediäre Zwischenstufen bei einer Reihe von Umlagerungsreaktionen auftreten<sup>3)</sup>, haben wir die genaue Ringkonformation dieser Verbindung ermittelt.

### Darstellung, Kristalldaten und Strukturbestimmung

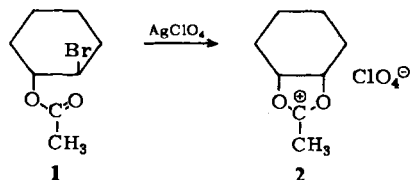
Für eine Röntgenanalyse von Acetoxoniumsalzen haben sich die Perchlorate gegenüber den Hexachloroantimonaten<sup>3)</sup> als erheblich besser geeignet erwiesen. Das gewünschte Perchlorat **2** ließ sich durch Umsetzung von *trans*-1-Acetoxy-2-bromcyclohexan (**1**)

<sup>1)</sup> XXVII. Mitteil.: H. Paulsen, H. Höhne und Ph. L. Durette, Chem. Ber. 109, 597 (1976), vorstehend.

<sup>2)</sup> H. Paulsen und R. Dammeyer, Chem. Ber. 106, 2324 (1973).

<sup>3)</sup> H. Paulsen und H. Behre, Chem. Ber. 104, 1264, 1281 (1971).

mit wasserfreiem Silberperchlorat gewinnen. Durch Umkristallisation aus Acetonitril/Tetrachlorkohlenstoff/Äther waren gute, stark hygroskopische Einkristalle erhältlich. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erwies sich mit der Struktur **2** gut vereinbar (s. Exp. Teil). Für die röntgenographischen Untersuchungen wurden die Kristalle, unter Stickstoff in einem Lindemannröhrchen eingeschmolzen, vermessen.



Es ergaben sich die nachstehenden Kristalldaten.  $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{ClO}_6$  (240.5), Schmp.  $93 - 94^\circ\text{C}$ . Raumgruppe:  $P2_1/c$ . Gitterkonstanten:  $a = 6.517(5)\text{ \AA}$  (Drehachse),  $b = 14.108(14)\text{ \AA}$ ,  $c = 11.886(9)\text{ \AA}$ .  $P = 104.95(11)^\circ$ . Volum.  $1057\text{ \AA}^3$ . Dichte  $\rho_{\text{ber.}} = 1.51\text{ g/cm}^3$ ;  $\rho_{\text{gem.}} = 1.463\text{ g/cm}^3$ . Anzahl der Moleküle in der Elementarzelle  $Z = 4$ .  $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung.

Zur Ermittlung der Intensitäten wurde ein neuer Kristall auf einem automatischen Vierkreis-Einkristalldiffraktometer nach der  $\Theta/2\Theta$ -Technik unter Verwendung von Zr-gefilterter  $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung bis zu einem maximalen  $\Theta$ -Wert von  $25^\circ$  vermessen. Von den 2059 registrierten Reflexen erfüllten 902 nicht das Signifikanzkriterium ( $J_m \geq B + 3\sigma_B$ ) und wurden als zufällig ausgelöscht betrachtet. Die restlichen 1157 Reflexe wurden unter Einbeziehung von Lorentz- und Polarisationskorrektur zu Struktur Faktoren reduziert<sup>4)</sup>. Eine Absorptionskorrektur wurde nicht durchgeführt.

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

Fortsetzung Tab. 1: Wasserstoffatome ( $\times 10^3$ )

Atom	x/a	y/b	z/c	$\sigma_{11}$	$\sigma_{22}$	$\sigma_{33}$	$\sigma_{12}$	$\sigma_{13}$	$\sigma_{23}$	Atom	x/a	y/b	z/c	B	
Chlor	220(5)	2)	101.9(1)	231.4(1)	190(3)	41(1)	68(1)	6(1)	32(1)	2(1)	H 1	679(17)	519(8)	841(9)	5.0
O (1 Cl)	194(8)	8)	661(5)	1708(5)	276(14)	106(5)	151(6)	53(8)	16(7)	5(4)	H 2	820(17)	548(8)	770(9)	5.0
O (2 Cl)	2197(8)	8)	2028(3)	2339(4)	323(13)	40(3)	123(5)	13(6)	56(6)	3(3)	H 3	704(18)	641(8)	866(9)	5.0
O (3 Cl)	371(4)	9)	726(4)	1708(4)	448(19)	58(3)	151(5)	7(7)	173(9)	2(4)	H 4	352(15)	602(7)	436(8)	4.0
O (4 Cl)	2763(10)	10)	648(4)	3448(4)	557(22)	71(4)	89(4)	19(8)	60(8)	20(3)	H 5	212(15)	569(7)	591(7)	4.0
O 1	376(4)	6)	6387(3)	7057(3)	206(11)	54(3)	72(3)	4(5)	37(5)	0(2)	H 6	542(16)	729(8)	406(8)	4.0
O 2	553(9)	9)	6059(5)	6959(5)	201(15)	36(4)	85(5)	3(7)	37(7)	-4(3)	H 7	464(16)	761(8)	504(8)	4.0
O 3	574(7)	6)	6005(3)	5922(3)	196(10)	50(3)	84(4)	7(5)	42(5)	0(2)	H 8	351(17)	894(8)	434(8)	4.0
O 4	389(1)	9)	6473(5)	5125(5)	176(15)	45(4)	69(5)	6(7)	25(7)	-2(3)	H 9	201(17)	812(8)	396(9)	4.0
C 5	2290(9)	9)	6426(5)	5864(5)	160(14)	59(5)	66(5)	7(7)	28(7)	-1(3)	H 10	300(17)	858(8)	640(9)	4.0
C 6	7238(12)	12)	5776(6)	7979(6)	260(19)	61(5)	94(6)	-6(9)	-12(8)	8(4)	H 11	64(17)	883(8)	552(9)	4.0
C 7	4592(10)	10)	7459(5)	4851(5)	248(18)	46(4)	81(5)	9(8)	52(8)	8(4)	H 12	33(16)	711(8)	651(8)	4.0
C 8	2780(11)	11)	8165(6)	4604(5)	281(20)	64(5)	79(5)	11(9)	46(8)	6(4)	H 13	-18(17)	712(7)	508(9)	4.0
C 9	1743(11)	11)	8207(5)	5632(6)	324(21)	52(5)	95(6)	21(9)	64(9)	-6(4)					
C 10	801(10)	10)	7252(5)	5779(5)	211(16)	58(5)	85(5)	20(8)	43(8)	-2(4)					

Die Koordinaten des Schweratoms Chlor ließen sich durch eine dreidimensionale Patterson-Synthese<sup>4)</sup> bestimmen. In drei aufeinanderfolgenden Fouriersynthesen<sup>4)</sup>, wobei die Parameter nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert wurden, konnten

<sup>4)</sup> K. Hoffmann und J. Kopf, Univ. Hamburg 1972.

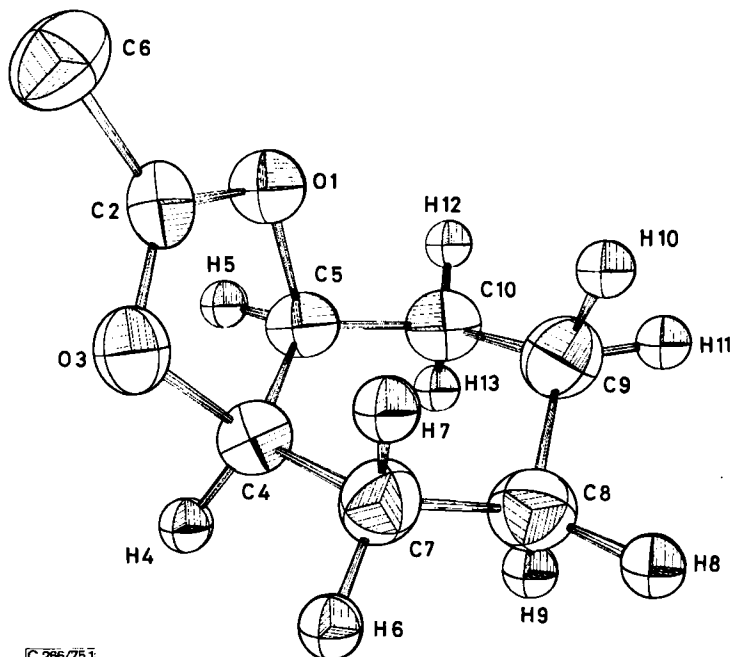
die Positionen aller Nichtwasserstoffatome bestimmt werden. Die kontinuierliche Abnahme des  $R$ -Wertes bestätigte die Richtigkeit des Verfahrens und der Identifizierung der jeweils gefundenen Atome. Die Sauerstoffe des Perchlorats konnten erst in der letzten Fouriersynthese identifiziert werden. Dies wurde auch bei anderen Röntgenstrukturanalysen von Perchloraten beobachtet. Die abschließende Differenz-Fouriersynthese erbrachte die Lage sämtlicher Wasserstoffatome.

Durch acht Zyklen einer „full-matrix-least-squares“-Verfeinerung<sup>5)</sup> mit isotropen Temperaturfaktoren sank der  $R$ -Wert auf 10.7%. Gerechnet wurde mit den signifikanten Reflexen. Nach Umwandlung der isotropen Temperaturfaktoren in anisotrope für die Nichtwasserstoffatome konvergierte der  $R$ -Wert nach sechs weiteren Verfeinerungszyklen bei einem Wert von  $R = 6.7\%$  ( $R_w = 7.1\%$ ). Die Parameter nach Abschluß der Verfeinerung sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

### Diskussion der Struktur

Auf Abb. 1 ist die Struktur des Kations wiedergegeben. Das Perchlorat-Anion, das auf der Abb. weggelassen wurde, zeigt wiederum<sup>2)</sup> die starken Schwingungsellipsoide.

Die Packung der Moleküle und die Anordnung von Anion und Kation im Kristallgitter zeigt Abb. 2. Es ist erkennbar, daß die anionischen und kationischen Schichten gegeneinander leicht verschoben sind. Tab. 2 enthält die berechneten Bindungslängen und Bindungswinkel. Wegen der großen Standardabweichungen wurden die Winkel für die Wasserstoffatome fortgelassen.



© 286/75f

Abb. 1. Schwingungsellipsoide und Atomlagen von  
2-Methyl-4,5-tetramethylen-1,3-dioxolan-2-ylum-perchlorat (2)

<sup>5)</sup> Programm ORFLS: W. R. Büsing, K. O. Martin und H. A. Levy, Oak Ridge 1962.

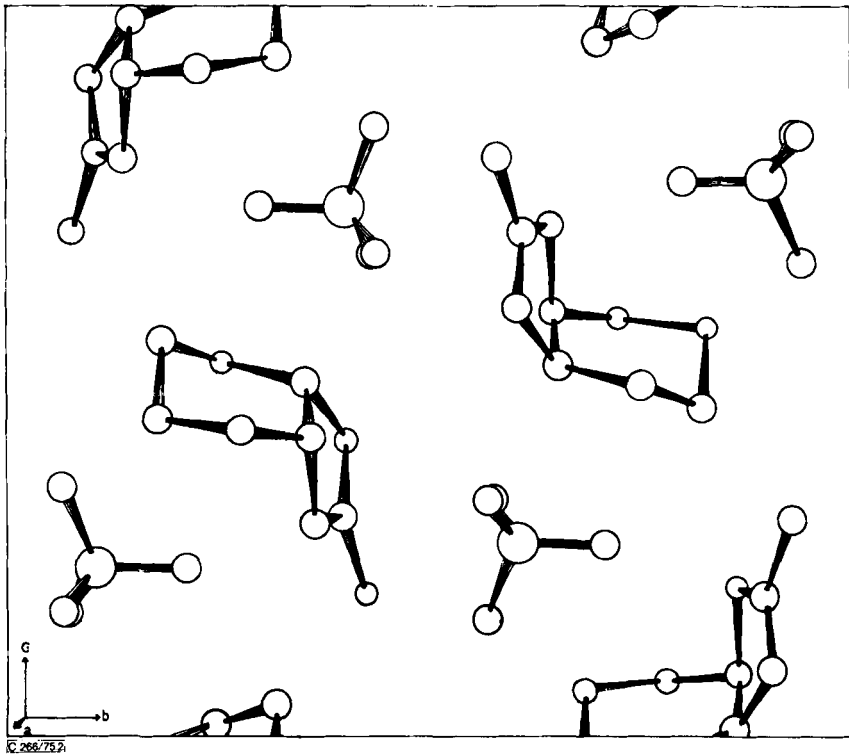


Abb. 2. Anordnung von Kationen und Anionen in der Elementarzelle

Tab. 2. Abstände und Winkel, Standardabweichungen in Klammern.

Abstände (Å)				Winkel (°)			
C 2 - O 1	1,269 (2)	C 7 - H 6	1,07 (7)	C 2 - O 1 - C 5	107,6 (5)	C 7 - C 8 - C 9	110,4 (4)
C 2 - O 3	1,280 (8)	C 7 - H 7	1,06 (7)	C 2 - O 5 - C 1	108,5 (7)	C 8 - C 9 - C 10	109,5 (5)
C 4 - O 3	1,481 (4)	C 8 - H 8	0,80 (7)	O 1 - C 2 - O 3	116,0 (7)	C 5 - C 10 - C 9	115,4 (2)
C 5 - O 1	1,497 (6)	C 8 - H 9	1,18 (1)	O 1 - C 5 - C 3	101,1 (5)	C 4 - C 5 - C 10	116,7 (3)
C 4 - C 5	1,535 (4)	C 9 - H 10	1,10 (6)	O 3 - C 4 - C 5	100,2 (3)	O (1 Cl) - Cl - O (2 Cl)	110,9 (3)
C 2 - C 6	1,479 (7)	C 9 - H 11	0,97 (1)	O 1 - C 2 - C 6	122,0 (6)	O (1 Cl) - Cl - O (3 Cl)	109,3 (6)
C 4 - C 7	1,532 (2)	C 10 - H 12	0,97 (7)	O 4 - C 2 - C 6	121,9 (9)	O (2 Cl) - Cl - O (3 Cl)	107,9 (2)
C 5 - C 10	1,507 (4)	C 10 - H 13	0,84 (7)	C 4 - C 7 - C 8	112,4 (2)	O (3 Cl) - Cl - O (4 Cl)	109,5 (6)
C 7 - C 8	1,522 (1)	Cl - O (1 Cl)	1,419 (3)	C 5 - C 4 - C 7	116,7 (3)		
C 8 - C 9	1,540 (6)	Cl - O (2 Cl)	1,431 (3)				
C 9 - C 10	1,524 (1)	Cl - O (3 Cl)	1,422 (2)				
C 4 - H 4	1,08 (7)	Cl - O (4 Cl)	1,406 (6)				
C 5 - H 5	1,02 (7)						

C 266/75, Tab. 2

Aus Abb. 1 ist ersichtlich, daß in **2** der 1,3-Dioxolan-2-ylrium-Ring nicht mehr vollständig planar angeordnet ist wie im 2,4,4,5,5-Pentamethyl-1,3-dioxolan-2-ylrium-perchlorat. Die Bindungsabstände sind dagegen ähnlich. So sind die Bindungen C2-O1 und C2-O3 mit 1,269 und 1,280 Å kürzer als eine eineinhalbfache Bindung (C=O-Bindung 1,22 Å,

C–O-Bindung in Acetalen  $1.43 \text{ \AA}$ <sup>6)</sup>), was auf einen erheblichen Doppelbindungsanteil hinweist. Die Bindungen O3–C4 und O1–C5 sind mit  $1.481$  und  $1.497 \text{ \AA}$  gegenüber einer normalen Einfachbindung deutlich gedehnt. Die Dehnung ist aber kleiner als im 2,4,4,5,5-Pentamethyl-1,3-dioxolan-2-ylum-perchlorat, was offenbar darauf beruht, daß mangels Planareinstellung des Fünfringes sich nicht das günstigste kationische mesomere System einstellen kann.

Die Bindung C2–C6 ist mit  $1.479 \text{ \AA}$  gegenüber einer  $C_{sp^2}-C_{sp^3}$ -Bindung um  $0.03 \text{ \AA}$  verkürzt. Die Bindungen im Cyclohexanring sind alle normal. Die Streuungen der C–H-Bindungslängen ergeben sich aus den Ungenauigkeiten, die bei der Lokalisierung der Wasserstoffatome auftreten. Dies gilt besonders für die Wasserstoffe der Methylgruppe C-6. Die Unsymmetrie der Bindungslängen im Dioxolanyliumring dürfte auf Kristallkräfte zurückzuführen sein, da die zugehörigen Winkel gleiche Abweichungen aufweisen.

Um die Abweichungen des Dioxolanyliumringes von der Planarität zu erkennen, wurden Ausgleichsebenen berechnet (Tab. 3). Versucht man eine Ebene durch den Dioxolanyliumring zu legen (Ebene (1)), so zeigt sich, daß alle Atome von der Ebene abweichen. Die Acetoxoniumgruppe ist dagegen vollständig planar, wie die Ebene (2) durch O1, C2, O3, C6 zeigt. C4 und C5 liegen mit  $0.200$  und  $-0.267 \text{ \AA}$  ober- und unterhalb dieser Ebene. Hieraus ist abzulesen, daß der Dioxolanyliumring eine „Twist“-Konformation <sup>4</sup>T<sub>3</sub> einnimmt.

Tab. 3. Ausgleichsebenen im Fünf- und Sechsring  
(1) Ebene durch O1, C2, O3, C4, C5, C6 (Dioxolanyliumring)

Atom	O1	C2	O3	C4	C5	C6
Abweich. (Å)	-0.120	0.014	0.101	-0.155	0.160	0.028

(2) Ebene durch O1, C2, O3, C6 (Acetoxoniumgruppe)

Atom	O1	C2	O3	C6	
Abweich. (Å)	0.003	-0.009	0.003	0.003	
Atom	C4	C5	H1	H2	H3
Abweich. (Å)	0.200	-0.264	-0.44	-0.37	1.10

(3) Ebene durch C7, C4, C5, C10 (Sechsring, anellierte Hälfte)

Atom	C7	C4	C5	C10	C8	C9
Abweich. (Å)	-0.069	0.136	-0.138	0.070	0.405	-0.302

Läge im Cyclohexanring eine vollständige Halbsesselform vor, so müßten die Atome C7, C4, C5, C10 in einer Ebene liegen. Die Ausgleichsebene (3) zeigt, daß C4 und C5 um  $0.136$  und  $-0.138 \text{ \AA}$  von dieser Ebene abweichen. Die Atome C8 und C9 zeigen die Auslenkung für eine normale Sesselform mit  $0.405$  und  $-0.302 \text{ \AA}$ . Hieraus folgt, daß der Cyclohexanring eine Konformation einnimmt, die zwischen einer Sessel- und Halbsesselform liegt.

Das Ausmaß der Verdrehung der Ringe läßt sich ferner aus den Torsionswinkeln der Abb. 3 entnehmen. Blickt man auf die Achse C4–C5, so ist der Torsionswinkel O1–C5–C4–O3  $25.9^\circ$ , der der „Vertwistung“ des Dioxolanyliumringes entspricht.

<sup>6)</sup> S. Furberg und O. Hassel, Acta Chem. Scand. 4, 1584 (1950).

Der Torsionswinkel C7–C4–C5–C10 zum Cyclohexanring, der in der Halbsesselform 0° beträgt, wird hier zu 28,5° gefunden. Er ist etwa halb so groß wie ein Torsionswinkel bei normaler Sesselanordnung, wie der Winkel C7–C8–C9–C10 von 62,8° (rechts) zeigt. Der Cyclohexanring wird durch den Fünfring somit teilweise abgeflacht. Eine vollständige Planareinstellung des Fünfringes, die den Halbsessel im Sechsring erzwingen müßte, wird aber nicht erreicht.

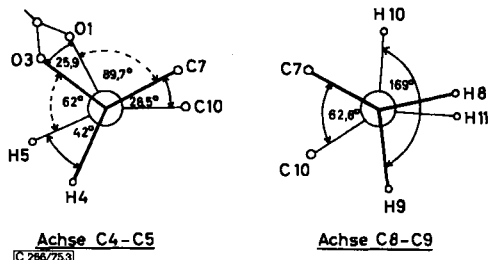


Abb. 3. Torsionswinkel im 2-Methyl-4,5-tetramethylen-1,3-dioxolan-2-ylum-perchlorat (2)

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung der Untersuchungen.

### Experimenteller Teil

2-Methyl-4,5-tetramethylen-1,3-dioxolan-2-ylum-perchlorat (2): 4,4 g *trans*-1-Acetoxy-2-bromcyclohexan (1) werden unter absolutem Feuchtigkeitsabschluß in 30 ml absol. Toluol mit 4,4 g wasserfreiem Silberperchlorat umgesetzt. Aus der ausfallenden Salzmischung wird 2 mit Acetonitril extrahiert und der Extrakt eingeeengt. Ausb. 45% Kristalle. Umkristallisation aus Acetonitril/Tetrachlorkohlenstoff/Äther ergibt hygroskopische Einkristalle. Schmp. 93–94°C.

<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>CN): CH<sub>3</sub>-6 δ 2.80 ppm s, H4 und H5 5.83 m, H6 bis H13 1.47–1.77 m und 1.93–2.33 m (innerer Stand. TMS).

[C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub> (240.5) Ber. C 39.93 H 5.45 Gef. C 39.14 H 5.78

[266/75]