

1.3-Benzodioxoniumionen:^{§)}

Heinrich Volz und Gerd Zimmermann

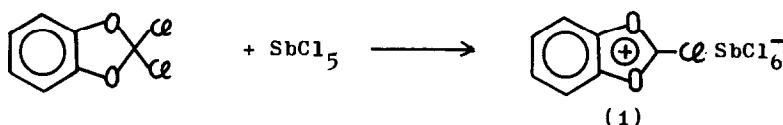
Institut für Organische Chemie der Universität Karlsruhe

(Received in Germany 24 July 1970; received in UK for publication 30 July 1970)

Im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen über Pentaarylcyclopentadienyl-¹⁾, Triarylindenylum-²⁾ und Fluorenyliumionen³⁾ interessierte uns auch der Einfluß von Heteroatomen auf die Stabilität von durchgehend konjugierten Fünfringcarboniumionen. Während Imidazolium-⁴⁾, Pyrazolium-⁴⁾, Oxazolium-⁴⁾, Thiazolium-⁴⁾, Dithiolium-⁴⁾ und Isoxazoliumsalze⁵⁾ als stabile Verbindungen gut bekannt sind, liegen bisher nur wenige Untersuchungen über das 1.3-Dioxoniumion vor. Dimroth, Heinrich und Schromm⁶⁾ gelang es das 2-Phenyl-1.3-benzodioxonium-tetrafluoroborat zu isolieren und eingehend zu charakterisieren. Olah und White⁷⁾ konnten das 2-Hydroxy-1.3-dioxonium-hexafluoroantimonat darstellen. Balaban⁸⁾ fand UV-spektroskopische Hinweise für das Vorliegen elektronischer Delokalisation im 2-Hydroxy-1.3-benzodioxoniumion. Für das Benzodioxoniumion von uns durchgeführte MO-Berechnungen ergeben eine abgeschlossene Molekularschale und lassen somit aromatischen Charakter für das Carboxoniumion erwarten.⁹⁾

2-Chlor-1.3-benzodioxoniumion (1):

Das 2-Chlor-1.3-benzodioxonium-hexachloroantimonat erhielten wir in durchschnittlich 90 %iger Ausbeute bei der Umsetzung von 2,2-Dichlor-1.3-benzodioxol mit SbCl₅ in CH₂Cl₂/CCl₄ als kristallines Salz.



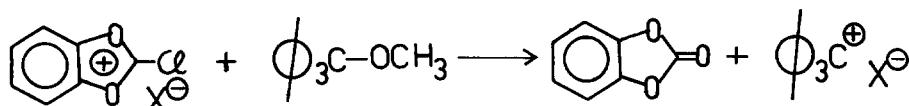
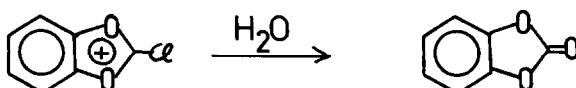
Analyse von (1):	C1(%)	Sb(%)
ber.	50.6	24.84
gef.	49.88	24.06

NMR-Spektrum von (1) in SO_2 - TMSi - bei -20°C :

Breites Singulett bei $\delta = 8.26 \text{ ppm}$.

Die Verschiebung des Signals der aromatischen Protonen um rund 1 ppm nach tieferem Feld relativ zur Lage des aromatischen Protonensignals der Ausgangsverbindung, 2,2-Dichlor-1,3-benzodioxol, spricht für das Vorliegen des 2-Chlor-1,3-benzodioxolumions.

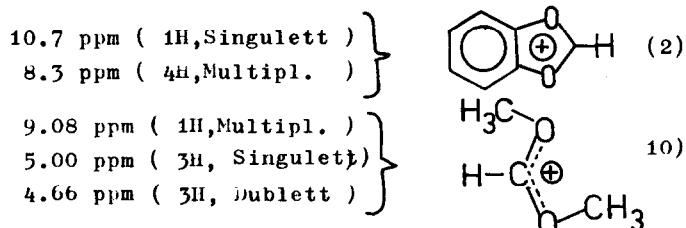
Die Hydrolyse von (1) ergab in 92%iger Ausbeute Brenzkatechincarbonat. Mit Tritylmethyläther reagierte (1) zu Brenzkatechincarbonat (76%) und Triphenylmethylhexachloroantimonat (97.5%).



Umsetzungen von (1) mit Triphenylchlormethan und Diphenylchlormethan zeigen, daß (1) in seiner Acceptorstärke zwischen dem Triphenylmethyl- und Diphenylmethylkation liegt.

1,3-Benzodioxolumion (2):

Beim Einleiten von BF_3 in eine Lösung von 2-Methoxy-1,3-benzodioxol in SO_2 (-40°C) erhielten wir einen gelblichen Niederschlag. NMR-Spektrum dieses Niederschlags in SO_2 , TMSi, bei -40°C : δ - Skala



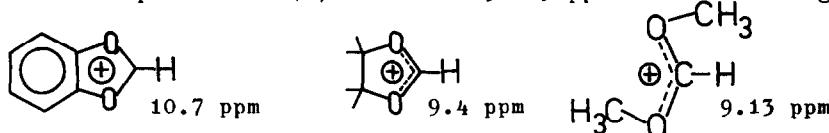
Das Benzodioxolumion (2) und das Dimethoxycarboniumion liegen in der Reaktionsmischung zu 46 % bzw. 54 % vor (Integration der Methinprotonen). Die beiden Carboxoniumionen erhielten wir auch, wenn wir eine Lösung von 2-Methoxy-1,3-benzodioxol in SO_2 (-75°C) mit FSO_3^{H} (-75°C) mischten. Ließen wir jedoch die auf -75° gekühlte Lösung des Methoxybenzodioxols sehr langsam zur Fluorsulfonsäure (-75°) tropfen, so konnten wir im NMR-Spektrum dieser Reaktionslösung nur die Signale von (2) beobachten.

NMR: in $\text{FSO}_3^{\text{H}}/\text{SO}_2$, Tetramethylammoniumchlorid als innerer Standard, Aufnahmetemperatur -37°C , δ -Skala

10.7 ppm (1H, Singulett)

8.33 ppm (4H, Multiplett, AA'BB'-System)

Nach zweitägigem Stehen bei -30°C war das NMR-Spektrum der obigen Lösung noch unverändert. Der Vergleich der chemischen Verschiebung der Methinprotonen von (2), des Dimethoxycarbonium- und des Dioxoleniumions zeigt für das Methinproton von (2) eine um 1.3-1.5 ppm tiefere Feldlage.

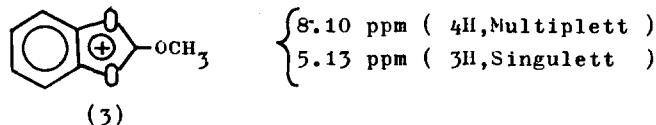


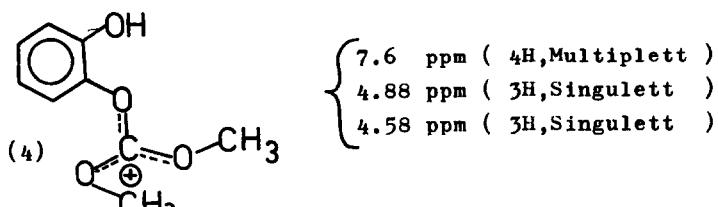
Diese starke Verschiebung nach tieferem Feld ist ein Indiz für das Vorliegen eines aromatischen Ringstromes im fünfgliedrigen Heterocyclus. Eintropfen der $\text{FSO}_3^{\text{H}}-\text{SO}_2$ -Lösung (-75°) von (2) in $\text{CH}_3\text{OH}/\text{K}_2\text{CO}_3$ (-75°) ergab in 23%iger Ausbeute 2-Methoxy-1,3-benzodioxol.

2-Methoxy-1,3-benzodioxolumion (3) :

2,2-Dimethoxy-1,3-benzodioxol reagiert mit Lewis-Säuren unter Aufspaltung des heterocyclischen Fünfringes. Dagegen konnten wir das Carboxoniumion (3) in $\text{FSO}_3^{\text{H}}/\text{SO}_2$ bei tiefer Temperatur aus 2,2-Dimethoxy-1,3-benzodioxol erzeugen. Neben dem Carboxoniumion (3) bildet sich dabei stets auch das Carboxoniumion (4).

NMR: in $\text{FSO}_3^{\text{H}}/\text{SO}_2$, Tetramethylammoniumchlorid als innerer Standard, Aufnahmetemperatur -58°C , δ -Skala





Das NMR-Spektrum des Carboxoniumions (4) ist temperaturabhängig. Für die Signale der beiden Methoxygruppen (4.88 und 4.58 ppm) beobachtet man bei -42°C Koaleszenz.

Mit steigender Reaktionstemperatur nimmt die Ausbeute an (3) ab und an (4) zu.

Reaktionstemperatur	Ausbeute an (3)	Ausbeute an (4)
-78°	74 %	26 %
-50°	46 %	54 %

Bei (3) dürfte es sich demnach analog wie bei (2) um das nach kinetischer Reaktionskontrolle entstehende Produkt handeln.

Eintropfen der $\text{FSO}_3\text{H}/\text{SO}_2$ -Lösung (-75°) in $\text{CH}_3\text{OH}/\text{K}_2\text{CO}_3$ (-75°) lieferte in 40 %iger Ausbeute 2,2-Dimethoxy-1,3-benzodioxol.

Literaturzitate

- §) 14. Mitteilung über stabile Carboniumionen.
- 1) H.Volz, Tetrahedron Letters 1964, 1899.
- 2) Bisher unveröffentlichte Ergebnisse B.Schelberger.
- 3) H.Volz, Tetrahedron Letters 1963, 1965.
- 4) M.H.Palmer, The Structure and Reactions of Heterocyclic Compounds. E.Arnold (Publishers) London 1967
- 5) L.A.Paquette, Principles of modern Heterocyclic Chemistry. W.A.Benjamin Inc. New York 1968
- 6) K.Dimroth, P.Heinrich und K.Schromm, Angew.Chem. 77, 863 (1965).
- 7) G.A.Olah und A.M.White, J.A.C.S. 90, 1884 (1968).
- 8) A.T.Balaban, Revue Roumaine de Chimie 14, 1323 (1969).
- 9) Über die von uns ausgeführten HMO-, - und SCF-Rechnungen soll in der ausführlichen Mitteilung berichtet werden.
- 10) G.A.Olah, D.H.O'Brien und A.M.White, J.A.C.S. 89, 5694 (1967).
R.F.Borch, J.A.C.S. 90, 5303 (1968).