

1.3-Benzodioxoliumionen.^{§)}

Heinrich Volz und Gerd Zimmermann

Institut für Organische Chemie der Universität Karlsruhe

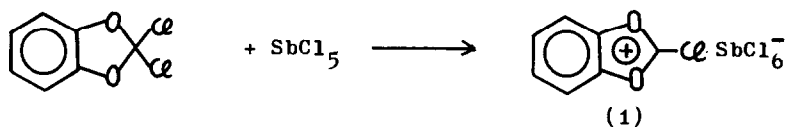
(Received in Germany 24 July 1970; received in UK for publication 30 July 1970)

Im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen über Pentaarylcyclopentadienyl-¹⁾, Triarylindenylium-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-Dioxoliumion vor. Dimroth, Heinrich und Schromm⁶⁾ gelang es das 2-Phenyl-1.3-benzodioxolium-tetrafluoroborat zu isolieren und eingehend zu charakterisieren. Olah und White⁷⁾ konnten das 2-Hydroxy-1.3-dioxolium-hexafluoroantimonat darstellen. Balaban⁸⁾ fand UV-spektroskopische Hinweise für das Vorliegen elektronischer Delokalisation im 2-Hydroxy-1.3-benzodioxoliumion.

Für das Benzodioxoliumion von uns durchgeführte MO-Berechnungen ergeben eine abgeschlossene Molekularschale und lassen somit aromatischen Charakter für das Carboxoniumion erwarten.⁹⁾

2-Chlor-1.3-benzodioxoliumion (1):

Das 2-Chlor-1.3-benzodioxolium-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.



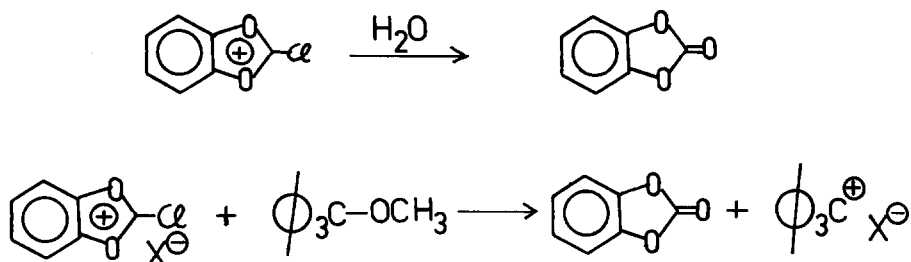
Analyse von (1):	Cl(%)	Sb(%)
ber.	50.6	24.84
gef.	49.88	24.06

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

Breites Singulett bei $\delta = 8.26$ 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-benzodioxoliumions.

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

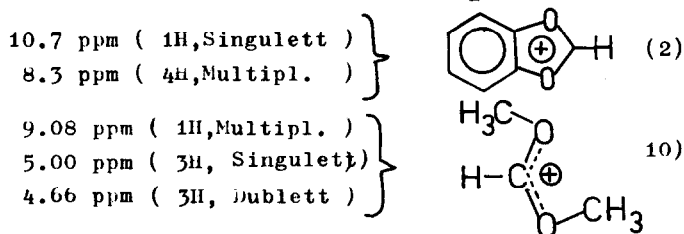


Umsetzungen von (1) mit Triphenylchlormethan und Diphenylchlormethan zeigen, daß (1) in seiner Acceptorstärke zwischen dem Triphenylmethyl- und Diphenylmethylkation liegt.

1,3-Benzodioxoliumion (2):

Beim Einleiten von BF_3 in eine Lösung von 2-Methoxy-1,3-benzodioxol in SO_2 (-40°) erhielten wir einen gelblichen Niederschlag.

NMR-Spektrum dieses Niederschlags in SO_2 , TMSi, bei -40°C : δ -Skala



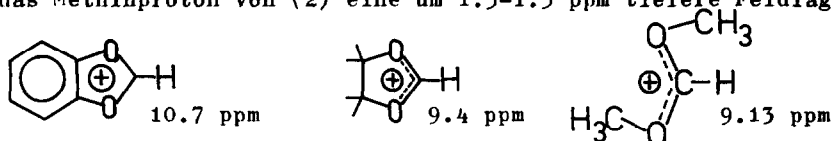
Das Benzodioxoliumion (2) und das Dimethoxycarboniumion liegen in der Reaktionsmischung zu 46 % bzw. 54 % vor (Integration der Methinprotonen). Die beiden Carboxoniumionen erhielten wir auch, wenn wir eine Lösung von 2-Methoxy-1,3-benzodioxol in SO_2 (-75°C) mit FSO_3H (-75°C) mischten. Ließen wir jedoch 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, Multipllett, 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.

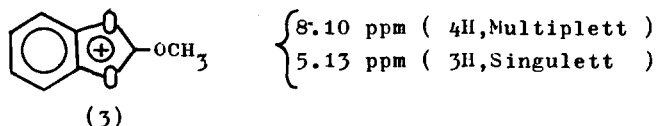


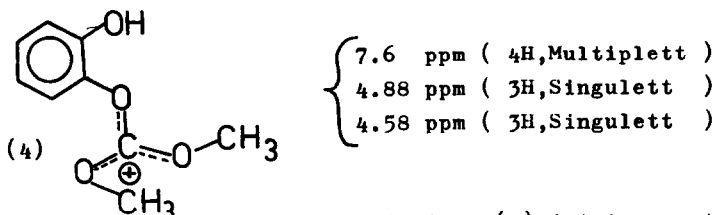
Diese starke Verschiebung nach tieferem Feld ist ein Indiz für das Vorliegen eines aromatischen Ringstromes im fünfgliedrigen Heterocyclus. Eintropfen der $\text{FSO}_3\text{H}-\text{SO}_2$ -Lösung (-75°) von (2) in $\text{CH}_3\text{OH}/\text{K}_2\text{CO}_3$ (-75°) ergab in 23%iger Ausbeute 2-Methoxy-1,3-benzodioxol.

2-Methoxy-1,3-benzodioxoliumion (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).