

Schema 2. Reagentien siehe Schema 1.

18^[8] mit einem β : α -Verhältnis von 10:1. Nach selektiver Deblockierung (g, 80%) an der Position 3'', kompletter reduktiver Deblockierung an den Positionen 2, 2' und 2'' (h, 92%) und Oxidation (b, 75%) wird das Trisaccharid-3''-ulosid **19**^[8] erhalten, das bei den normalen Methyl-Verzweigungsreaktionen (MeLi, MeMgCl) am Terminus die falsche, nämlich die D-arabino-konfigurierte Komponente (vgl. ^[8]) ergibt.

Hier war eine gezielte Verzweigungsreaktion erforderlich, die zunächst am Monosaccharid erarbeitet wurde. Reduktive Deblockierung (h, 91%) von **10** und anschließende Oxidation (b, 75%) liefert das desoxygenierte 3-Ulosid **11**^[8]. Die Methylengruppe kann entweder durch Wittig-Reaktion (j, 64%) zu **12**^[7] oder durch Peterson-Olefinierung (k, 46%) zum Derivat **13**^[7] eingeführt werden. Alle Versuche zur Sharpless-Epoxidierung^[9a] des exocyclischen Allylalkoholsystems von **13** waren erfolglos^[9b]. Offenbar steuern dagegen bereits die Chiralitätselemente in den Saccharidderivaten **12** bzw. **13** die Epoxidierung mit *m*-Chlorperbenzoesäure (l, 83%) komplett stereospezifisch zu den (3*R*)-konfigurierten Epoxiden **14**^[7] bzw. **15**. Nach reduktiver Epoxidöffnung (c, 75%) wird einheitlich das 3-C-methylverzweigte und D-ribo-konfigurierte Glycosid **16**^[8], der E-Baustein, erhalten.

Während die Wittig-Olefinierung beim Trisaccharid-ulosid **19** nicht gelang, führte die Peterson-Reaktion (k, 25%) in mäßiger Ausbeute zum exocyclischen 3''-Olefin **20**^[7]. Mit Persäure (l, 65%) entsteht daraus einheitlich und stereospezifisch das Epoxid **22**^[7], und nach der reduktiven Öffnung (c, 68%) wird die E-D-C-Trisaccharid-Komponente **21**^[7] von **1** erhalten. Durch Vergleich der ¹H-NMR-Spektren von **21** und dem Trisaccharid, das terminal einen 3-C-methylverzweigten D-arabino-Baustein trägt^[8], sowie durch NOE-Messungen ist die Struktur von **21** gesichert.

Eingegangen am 30. Januar 1987 [Z 2078]

[1] W. A. Remers: *The Chemistry of Antitumor Antibiotics*, Wiley, New York 1979.

[2] a) J. Thiem, B. Meyer, *Tetrahedron* 37 (1981) 551; b) J. Thiem, G. Schneider, *Angew. Chem.* 95 (1983) 54; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 58; c) J. Thiem, G. Schneider, V. Sinnwell, *Liebigs Ann. Chem.* 1986, 814.

[3] J. Thiem, H. Karl, J. Schwentner, *Synthesis* 1978, 696.

[4] a) J. Thiem, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 32 (1984) 6; b) *ACS Symp. Ser.*, im Druck; c) J. Thiem, M. Gerken, *J. Org. Chem.* 50 (1985) 954.

[5] a) J. Thiem, P. Ossowski, U. Ellermann, *Liebigs Ann. Chem.* 1981, 2228; b) J. Thiem, P. Ossowski, *J. Carbohydr. Chem.* 3 (1984) 287; c) J. Thiem, A. Praht, I. Lundt, *Liebigs Ann. Chem.* 1986, 1044.

[6] a) K. Bock, C. Pedersen, J. Thiem, *Carbohydr. Res.* 73 (1979) 85; b) J. Thiem, M. Gerken, *J. Carbohydr. Chem.* 1 (1982/1983) 229; c) J. Thiem, M. Gerken, K. Bock, *Liebigs Ann. Chem.* 1983, 462; d) I. Lundt, J. Thiem, A. Praht, *J. Org. Chem.* 49 (1984) 3063.

[7] Ausgewählte analytische Daten ($[\alpha]_D^{25}$ bei $c = 0.2-1.3$ in CH_2Cl_2 ; ¹H-NMR bei 300 MHz in CDCl_3): **4**: $[\alpha] = +63.8^\circ$; $\delta = 4.99$ (d, $J(1,2) = 1.2$ Hz; 1-H); $\text{Fp} = 132^\circ\text{C}$. - **5**: $[\alpha] = +297.6^\circ$; $\delta = 6.59$ (d, $J(1,2) = 3.5$ Hz; 1-H). - **7**: $[\alpha] = +36.4^\circ$; $\delta = 4.60$ (d, $J(1,2) = 8.4$ Hz; 1-H), 3.97 (ddd, $J(3,3\text{-OH}) = 3.8$ Hz; 3-H). - **8**: $[\alpha] = +38.5^\circ$; $\delta(\text{C}_6\text{D}_6) = 4.49$ (d, $J(1,2) = 8.6$ Hz; 1-H), 4.69 (d, $J(1',2') = 8.6$ Hz; 1'-H). - **9**: $[\alpha] = -7.4^\circ$; $\delta = 4.55$ (dd, $J(1,2a) = 9.2$ Hz; 1-H), 4.57 (dd, $J(1',2a') = 9.1$ Hz; 1'-H). - **12**: $[\alpha] = -70.6^\circ$; $\delta = 4.62$ (dd, $J(1,2a) = 9.2$, $J(1,2e) = 2.6$ Hz; 1-H), 4.92, 5.28 (je m, je 1 H; $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$). - **13**: $[\alpha] = -11.7^\circ$; $\delta = 4.90$, 5.05 (je br. s, je 1 H; $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$); $\text{Fp} = 96^\circ\text{C}$. - **14**: $[\alpha] = -33.7^\circ$; $\delta = 2.61$, 2.72 (je d, je 1 H; $\text{CH}_2\text{-O}$ (Epoxid)). - **20**: $[\alpha] = -53.7^\circ$; $\delta = 4.79$, 4.94 (je br. d, je 1 H; $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$), 3.45 (dd \approx t, $J(4'',4''\text{-OH}) = 7.0$, $J(4'',5'') = 9.0$ Hz; 4''-H). - **21**: $[\alpha] = -58.3^\circ$; $\delta = 4.83$ (dd, $J(1'',2a'') = 9.4$, $J(1'',2e'') = 2.2$ Hz; 1''-H), 3.69 (dq, $J(4'',5'') = 9.4$, $J(5'',6'') = 6.4$ Hz; 5''-H), 1.21 (s, 3 H; 3''-CH₃). - **22**: $[\alpha] = -66.9^\circ$; $\delta = 2.47$, 2.91 (je d, je 1 H, $J(A,B) = 4.5$ Hz; $\text{CH}_2\text{-O}$ (Epoxid)).

[8] J. Thiem, M. Gerken, B. Schöttmer, J. Weigand, *Carbohydr. Res.*, im Druck.

[9] a) K. B. Sharpless, S. S. Woodard, M. G. Finn, *Pure Appl. Chem.* 55 (1983) 1923; b) entsprechend der Stereochemie des Allylalkoholfragments in **13** war mit *tert*-Butylhydroperoxid, Titanisopropylalkoholat und (*R,R*)-Diethyl-(+)-tartrat durch Angriff von der *Re*-Seite die Bildung des (3*R*)-Epoxids **15** zu erwarten.

Experimentelle Prüfung des Konzepts der synergetischen capto-dativen Radikalstabilisierung**

Von Hermann Birkhofer, Johannes Hädrich, Hans-Dieter Beckhaus und Christoph Rüchardt*

Vor einigen Jahren wurde vorgeschlagen, daß ein Radikalzentrum durch Substituenten gegensätzlicher Polarität (capto-dative(cd) Substitution) synergetisch stabilisiert wird, d. h. der Effekt der Substituenten ist stärker als addi-

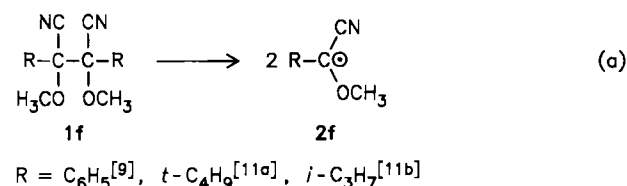
[*] Prof. Dr. C. Rüchardt, Dr. H. Birkhofer, Dipl.-Chem. J. Hädrich, Dr. H.-D. Beckhaus
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Land Baden-Württemberg und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

tiv. Paare elektronenziehender (capto) oder elektronenliefernder (dativ) Substituenten sollen sich in ihrer Wirkung gegenseitig abschwächen, so daß ein weniger als additiver Effekt resultiert^[1,2]. Dieses Konzept wurde aus Ergebnissen präparativer Experimente abgeleitet^[1a,b] und durch qualitative Grenzorbital-Analyse^[3], ESR-spektroskopische Befunde (erhöhte Spindelokalisation in cd-substituierten Radikalen^[4]), den Einfluß von cd-Substituenten auf die Rotationsbarrieren von Radikalen^[5] sowie Resultate kinetischer Messungen^[1b,c,6] gestützt. Es wurde geschlossen, daß die Wechselwirkung der cd-Substituenten durch Polarisierung eine erhöhte Delokalisation des ungepaarten Spins zur Folge hat^[1], was zu zusätzlicher Radikalstabilisierung führt.

Dieses einfache Modell fußt auf der Annahme, daß die Stabilität dieser Radikale (bezogen auf nichtradikalische Vorläufer) im wesentlichen von der Delokalisation des Spins bestimmt wird. Aber auch zwei Substituenten an einem tetrakoordinierten Kohlenstoffatom können wechselwirken und demgemäß nicht einfach additiv zur Stabilisierung eines Moleküls beitragen^[7]. Ändert sich bei homolytischer Dissoziation einer CC-Bindung diese geminale σ -Wechselwirkung der Substituenten, so trifft die einfache Beziehung zwischen Spindelokalisation und thermodynamischer Stabilität eines Radikals nicht mehr zu.

Inzwischen wurden Experimente ausgeführt, die eine kinetische Stabilisierung cd-substituierter Radikale ausschließen^[8,9]. Außerdem wurde kein synergetischer, sondern ein additiver Effekt geminaler OCH₃- und CN-Substituenten auf die thermodynamische Stabilität von Radikalen gefunden. Dies wurde aus der Dissoziationsgeschwindigkeit verschiedener 2,3-Dimethoxysuccinonitrile



1f^[9,10,11a] [Reaktion (a)] und dem bekannten, unabhängigen Effekt von α -Cyan- und α -Methoxysubstituenten auf die C—C-Bindungsstärke in substituierten Ethanen geschlossen^[10]. Solche Reaktionen sind unempfindlich gegenüber polaren Effekten^[12], und es wurden Methoden entwickelt, um dem sterischen Effekt bei der Dissoziationsreaktion gesondert Rechnung zu tragen^[10]. Weiter konnten wir in **1f** keine Wechselwirkung der geminalen OCH₃- und CN-Substituenten nachweisen, da die Gruppeneinkremente von ΔH^\ddagger additiv sind^[9].

Wir haben nun das eingangs erwähnte Postulat einer weiteren experimentellen Prüfung unterzogen, indem wir die Aktivierungsparameter der thermischen Dissoziation der substituierten Ethane **1d**, **1f** und **1g**^[13] (siehe Tabelle 1)^[9,11a] verglichen haben. In allen Beispielen von Tabelle 1 bestätigten Produktanalysen die homolytische Spaltung [Reaktion (b)] der zentralen C—C-Bindung als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt^[10].

Während der Austausch von CH₃ gegen OCH₃ an beiden C-Atomen des Ethangerüsts **1** (vgl. **1b** mit **1c**) zu einem Absinken von ΔH^\ddagger um 4.4 kcal·mol⁻¹ führt, bewirkt die Einführung zweier weiterer OCH₃-Gruppen (vgl. **1c** mit **1d**)^[15] einen Anstieg von ΔH^\ddagger um 7.4 kcal·mol⁻¹. Dies ist ein klarer experimenteller Beleg dafür, daß die σ -Wechselwirkungen geminaler Methoxygruppen in **1** und **2** signifikant verschieden sind. Nach einer ab-initio-Rech-

nung von Leroy et al.^[16] ist **1d** durch den anomeren Effekt stabilisiert^[7,17], während eine entsprechende stabilisierende Wechselwirkung geminaler Methoxygruppen in **2d** fehlt. Sterische Effekte beeinflussen die Reaktivitätsreihe **1b–1d** kaum, denn die Spannungsenthalpien der drei Verbindungen sind fast gleich^[10].

Tabelle 1. Spannungsenthalpie substituierter Ethane **1** und freie Aktivierungsenergie, Aktivierungsenthalpie und Aktivierungsentropie ihrer thermischen Zersetzung sowie ESR-Kopplungskonstanten der Radikale **2**.

$$\begin{array}{ccc}
 \begin{array}{c} \text{X} \quad \text{X} \\ | \quad | \\ \text{H}_5\text{C}_6-\text{C}-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ | \quad | \\ \text{Y} \quad \text{Y} \end{array} & \xrightarrow{\Delta} & 2 \begin{array}{c} \text{X} \\ | \\ \text{H}_5\text{C}_6-\text{C}\cdot \\ | \\ \text{Y} \end{array} \quad \text{2} \quad (\text{b})
 \end{array}$$

Verb.	X	Y	H , [a] [kcal mol ⁻¹]	ΔG^\ddagger (300°C) [kcal mol ⁻¹]	ΔH^\ddagger [kcal mol ⁻¹]	ΔS^\ddagger [cal mol ⁻¹ K ⁻¹]	a_H [mT] [b]
1a [10]	CH ₃	CH ₃	12.0	39.9	46.0	14.2	0.567 [19]
1b [10]	C ₂ H ₅	CH ₃	15.1	34.3	48.4	24.3	—
1c [11b]	C ₂ H ₅	OCH ₃ [c]	15.6	34.5	44.0	16.6	0.625 [d]
1d	OCH ₃	OCH ₃	16 [e]	43.6	51.4	13.7	0.603
1e [14]	CN	CH ₃ [c]	11.4	30.9	36.1	9.2	0.470
1f [9, 11a]	CN	OCH ₃ [c]	12.8	27.9	36.6	15.1	0.409
1g [13]	CN	CN	—	18 [f]	26 [f]	14 [f]	0.503 [d]

[a] Spannungsenthalpie H , nach der Definition in [10]. [b] ESR-Kopplungskonstante des p -H in C₆H₅ von **2**, aus [4b]. [c] *meso*-Konfiguration. [d] Für X = CH₃. [e] Vorläufiger Wert. [f] Für 4-CH₃-C₆H₄ anstelle von C₆H₅, aus [13].

Aus dem Vergleich von ΔH^\ddagger für die Verbindungen **1a**, **1e**, **1f** und **1g**, die ebenfalls sehr ähnliche Spannungsenergien haben, erkennt man, daß die Einführung von zwei Cyansubstituenten im Austausch für zwei Methylgruppen in **1** (vgl. **1a** mit **1e**) eine Abnahme von ΔH^\ddagger um fast 10 kcal·mol⁻¹ zur Folge hat. Tauscht man die verbleibenden Methylgruppen in **1e** gegen Methoxygruppen aus (vgl. **1e** mit **1f**), so findet man praktisch *keine* Änderung von ΔH^\ddagger und nur eine Änderung von ΔG^\ddagger um 3 kcal·mol⁻¹^[18]. Beim Austausch von Methyl- gegen Cyangruppe in **1e** (vgl. **1e** mit **1g**) beobachtet man hingegen erneut eine Abnahme von ΔH^\ddagger um ca. 10 kcal·mol⁻¹.

Wir folgern, daß in dieser Serie von Verbindungen Paare von cd-Substituenten ein Radikalzentrum additiv stabilisieren, während geminale Dimethoxysubstitution in **1d** im Vergleich zur einfachen Methoxysubstitution von **1c** zur Stärkung der zentralen C—C-Bindung beiträgt. Hierdurch wird der bei Monomethoxysubstitution in **1c** festgestellte Trend bei Einführung einer weiteren geminalen Methoxygruppe (**1d**) umgekehrt. Der erste (**1a/1e**) und der zweite (**1e/1g**) Austausch von Methyl- gegen Cyangruppen wirken anscheinend additiv (jeweils Abnahme von ΔH^\ddagger um ca. 10 kcal·mol⁻¹). Allerdings ist weder die Spannungsenergie von **1g** bekannt, noch ist die Änderung der Wechselwirkungsenergie zwischen den geminalen Cyangruppen beim Übergang von **1g** in die Radikale **2g** abzuschätzen^[16].

Die p -H-Kopplungskonstanten a_H der benzylichen Radikale **2** nehmen in der Reihe **2c** > **2d** > **2g** > **2f** ab (Tabelle 1), was auf eine Zunahme der Delokalisation über die Substituenten X und Y in dieser Reihenfolge schließen läßt. Offensichtlich reagiert a_H auf das Substitutionsmuster X, Y anders, als es die thermische Stabilität von **1** a priori vermuten ließ. Vielleicht ist a_H mehr eine Sonde für die Energie des höchsten, einfach besetzten Molekülorbitals (SOMO) als für die durch $\Delta H^\ddagger(\text{R}^\bullet)$ erfaßte thermodynamische Stabilität der Radikale.

Eingegangen am 2. Februar 1987 [Z 2083]

- [1] a) H. G. Viehe, R. Merényi, L. Stella, Z. Janousek, *Angew. Chem.* 91 (1979) 982; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 917; b) H. G. Viehe, Z. Janousek, R. Merényi, *Acc. Chem. Res.* 18 (1985) 148; c) R. Merényi, Z. Janousek, H. G. Viehe („Substituent Effects in Radikal Chemistry“) *NATO ASI Ser. C. Vol. 189* (1986) 301.
- [2] Ähnliche Vorschläge wurden unabhängig voneinander veröffentlicht: M. J. S. Dewar, *J. Am. Chem. Soc.* 74 (1952) 3353; A. T. Balaban, *Rev. Roum. Chim.* 16 (1971) 725; R. W. Baldock, P. Hudson, A. R. Katritzky, F. J. Scott, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1974, 1422.
- [3] D. Crans, T. Clark, P. von R. Schleyer, *Tetrahedron Lett.* 21 (1980) 3681; E. M. Klessinger, *Angew. Chem.* 92 (1980) 937; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 908.
- [4] a) L. Stella, F. Pochat, R. Merényi, *Nouv. J. Chim.* 5 (1981) 55; b) H.-G. Korth, P. Lommes, R. Sustmann, L. Sylvander, L. Stella in [1c], S. 167; c) D. R. Arnold, *ibid.*, S. 171, zit. Lit.
- [5] R. Sustmann in [1c], S. 143; H.-G. Korth, P. Lommes, W. Sicking, R. Sustmann, *Chem. Ber.* 118 (1985) 4627.
- [6] a) R. Merényi, A. De Mesmaeker, H. G. Viehe, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 2765; b) L. Vertommen, M. Beaujean, R. Merényi, Z. Janousek, H. G. Viehe in [1c], S. 329.
- [7] A. G. Kirby: *The Anomeric Effect and Related Stereoelectronic Effects of Oxygen*, Springer, Berlin 1983.
- [8] H.-G. Korth, R. Sustmann, R. Merényi, H. G. Viehe, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1983, 67.
- [9] a) M. Zamkanej, J. H. Kaiser, H. Birkhofer, H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt, *Chem. Ber.* 116 (1983) 3216; b) H. Birkhofer, H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt in [1c], S. 199.
- [10] C. Rüchardt, H.-D. Beckhaus, *Top. Curr. Chem.* 130 (1986) 1, zit. Lit.
- [11] a) H. Birkhofer, *Dissertation*, Universität Freiburg 1986; b) H. Birkhofer, H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 185.
- [12] a) C. Rüchardt, *Angew. Chem.* 82 (1970) 845; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 9 (1970) 830; b) C. Rüchardt, H.-D. Beckhaus, *Angew. Chem.* 92 (1980) 417; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 429.
- [13] H. A. P. de Jongh, C. R. H. I. de Jonge, H. J. M. Sinnige, W. J. de Klein, W. G. B. Huysmans, W. J. Mijls, W. J. van den Hoek, J. Smidt, *J. Org. Chem.* 37 (1972) 1960.
- [14] W. Barbe, H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt, *Chem. Ber.* 116 (1983) 1042.
- [15] Zur Synthese von 1d siehe: R. Couture, B. Belleau, *Can. J. Chem.* 50 (1972) 3424.
- [16] a) G. Leroy, *Adv. Quantum Chem.* 17 (1985) 1; b) G. Leroy, D. Peeters, M. Sana, C. Wilante in [1c], S. 1.
- [17] P. von R. Schleyer, E. D. Jemmis, G. W. Spitznagel, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 6393.
- [18] Wegen des Kompensationseffektes [10] eignen sich ΔG^* -Werte besser zum Vergleich als ΔH^* -Werte, da sie keine individuelle Temperaturfunktion aufweisen.
- [19] H. Sakurai, K. Mochida, M. Kira, *J. Organomet. Chem.* 124 (1977) 235.

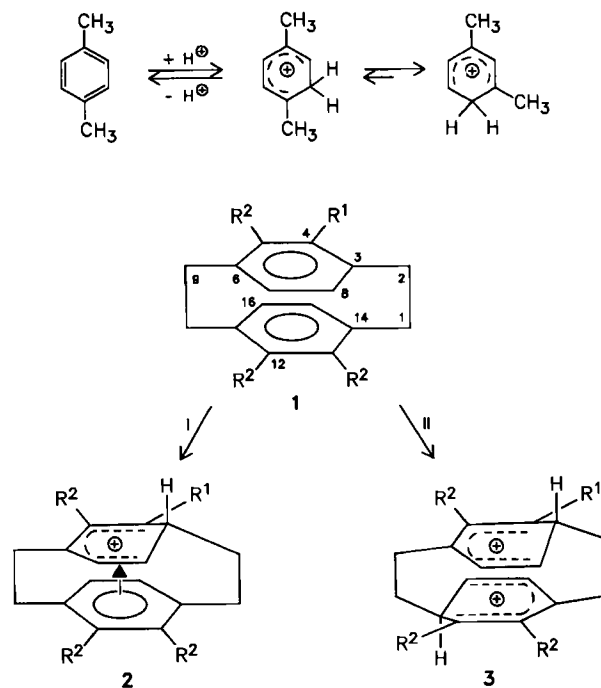
Mono- und Di-Areniumionen von [2.2]Paracyclophanen**

Von Henning Hopf*, Jung-Hyu Shin und Heinrich Volz

[2.2]Paracyclophan 1a enthält zwei aromatische Untereinheiten, die bei Protonierung in σ -Komplexe übergehen können. Nachdem es uns vor kurzem gelungen war, mehrere neue Dianionen von Paracyclophan-Derivaten herzustellen^[1], interessierte nun die Bildungsmöglichkeit von Dikationen aus 1a. Über die Beobachtung von 2a, einem Mono-Areniumion von 1a, berichteten bereits Cram und Hefelfinger; über eine Zweitprotonierung wurde aber nichts mitgeteilt^[2]. Die intermediäre Bildung von σ -Komplexen ist für zahlreiche Substitutions- und Umlagerungs-

reaktionen^[3,4] von Phanen postuliert worden, jedoch sind strukturelle Details über diese ungewöhnlichen Areniumionen nach wie vor kaum bekannt. Bei Untersuchungen über die Protonierung von [2.2]Cyclophanen mit Supersäure (FSO_3H) und magischer Säure ($\text{FSO}_3\text{H}\cdot\text{SbF}_5$) ist es nun gelungen, sowohl Mono- als auch erstmals Di-Areniumionen dieser überbrückten Kohlenwasserstoffe herzustellen und NMR-spektroskopisch zu charakterisieren. Das Stammsystem 1a wurde dabei erneut untersucht, weil sich die Kernresonanzspektroskopie zwischenzeitlich erheblich weiterentwickelt hat.

Aufgrund der Winkeldeformationen und der π - π -Abstoßung zwischen den beiden Benzolringen hat [2.2]Paracyclophan 1a eine Spannungenergie von 31 kcal/mol^[5]. Durch Protonierung eines Benzolrings wird 1a in das Mono-Areniumion 2a übergeführt, und die π - π -Abstoßung geht in die energetisch günstigere Charge-Transfer-Wechselwirkung über. Der Energiegewinn sollte wenigstens so groß sein wie die Bindungsenergie von 11 kcal/mol für den Cluster aus protoniertem Benzol und unprotoniertem Benzol^[6]. Im Gegensatz zu methylsubstituierten Benzolen, die stets an der unsubstituierten Position protoniert werden – siehe als Beispiel *p*-Xylo^[7] – wird bei den [2.2]Paracyclophanen ausschließliche Protonierung am *ipso*-Kohlenstoffatom beobachtet, die die Winkelspannung vermindert (Schema 1)^[2].



Schema 1. Erzeugung der Monokationen 2 mit $\text{FSO}_3\text{H}\cdot\text{SO}_2\text{ClF}$ (I) und der Dikationen 3 mit $\text{FSO}_3\text{H}\cdot\text{SbF}_5\cdot\text{SO}_2\text{ClF}$ (II). a, $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$; b, $\text{R}^1 = \text{CH}_3$, $\text{R}^2 = \text{H}$; c, $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_3$.

Die Mono-Areniumionen 2 werden aus den Cyclophanen 1 in $\text{FSO}_3\text{H}\cdot\text{SO}_2\text{ClF}$ bei -80°C (2a, 2b) und -110°C (2c) erzeugt. Alle drei Kationen zeigen aufgrund des Ladungsübergangs vom unprotonierten Ring zum Areniumion eine prächtig rote Farbe. Im ^1H -NMR-Spektrum absorbieren die Protonen des protonierten Rings bei höherem Feld als die Protonen ähnlich substituierter Methylbenzeniumionen, und die Protonen des unprotonierten Rings absorbieren bei tieferem Feld als die der Stammverbindungen 1. Ursache dürften zum einen der Ladungsübergang und zum anderen die veränderten magnetischen Anisotropieeffekte der Ringsysteme sein (Tabelle 1).

[*] Prof. Dr. H. Hopf
Institut für Organische Chemie der Universität
Hagenring 30, D-3300 Braunschweig
Prof. Dr. J.-H. Shin
Department of Chemistry, College of Natural Sciences
Seoul National University, Seoul 151 (Korea)
Prof. Dr. H. Volz
Institut für Organische Chemie der Universität
Postfach 6380, D-7500 Karlsruhe

[**] Stabile Carbeniumionen, 32. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. J.-H. S. dankt dem DAAD für ein Stipendium. – 31. Mitteilung: H. Volz, J.-H. Shin, H. Hettel, *Liebigs Ann. Chem.* 1982, 480.