

- [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. I* 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.

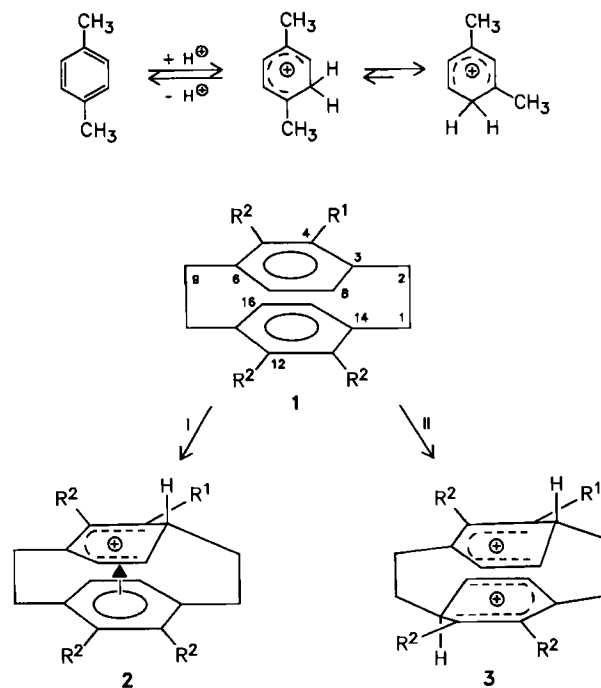
Mono- und Di-Areniumionen von [2.2]Paracyclophanen**

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.

Tabelle 1. ¹H-NMR-Daten der Mono-Areniumionen **2a–c** und der Di-Areniumionen **3a–c** [a].

2a: δ = 8.22 (d, 2 H, <i>J</i> = 8.3; H-4, H-8), 7.59 (d, 2 H, <i>J</i> = 8.3; H-5, H-7), 7.19 (d, 2 H, <i>J</i> = 7.6; H-13, H-15), 6.86 (d, 2 H, <i>J</i> = 7.6; H-12, H-16), 4.07 (br. s, 1 H; H-3), 3.63 (m, 4 H; H-9, H-10), 3.48 (m, 2 H; H-1), 2.88 (m, 2 H; H-2)
3a: δ = 9.32 (d, 4 H, <i>J</i> = 8.4; H-4, H-8, H-12, H-16), 8.07 (d, 4 H, <i>J</i> = 8.4; H-5, H-7, H-13, H-15), 4.94 (br. s, 2 H; H-3, H-11), 3.47 (m, 4 H; H-1, H-9), 3.22 (br. s, 4 H; H-2, H-10)
2b: δ = 7.96 (d, 1 H, <i>J</i> = 8.6; H-8), 7.44 (d, 1 H, <i>J</i> = 8.6; H-7), 7.2 (m, 3 H; H-5, H-12, H-13), 6.98 (d, 1 H, <i>J</i> = 7.5; H-15), 6.89 (d, 1 H, <i>J</i> = 7.5; H-16), 3.82 (br. s, 1 H; H-3), 2.72–3.64 (m, 8 H; H-1, H-2, H-9, H-10), 2.64 (s, 3 H; CH ₃)
3b: δ = 9.31 (d, 2 H, <i>J</i> = 8.4; H-12, H-16), 8.94 (d, 1 H, <i>J</i> = 8.5; H-8), 8.08 (t oder dd, 2 H, <i>J</i> = 8.4; H-13, H-15), 7.78 (s, 1 H; H-5), 7.75 (d, 1 H, <i>J</i> = 8.5; H-7), 5.06 (br. s, 1 H; H-11), 4.66 (br. s, 1 H; H-3), 3.54–3.05 (m, 8 H; H-1, H-2, H-9, H-10), 3.02 (s, 3 H; CH ₃)
2c: δ = 7.79 (d, 1 H, <i>J</i> = 8.9; H-8), 7.41 (d, 1 H, <i>J</i> = 8.9; H-7), 6.98 (d, 1 H, <i>J</i> = 7.8; H-15), 6.51 (d, 1 H, <i>J</i> = 7.8; H-16), 3.78 (br. s, 1 H; H-3), 3.48–3.18 (m, 8 H; H-1, H-2, H-9, H-10), 2.5 (s, 3 H; CH ₃ -4), 2.29 (s, 3 H; CH ₃ -5), 2.25 (s, 3 H; CH ₃ -13), 1.92 (s, 3 H; CH ₃ -12)
3c: δ = 8.79 (dd, 2 H, <i>J</i> ₁ = 8.9, <i>J</i> ₂ = 1.8; H-8, H-16), 7.47 (d, 2 H, <i>J</i> = 8.9; H-7, H-15), 4.67 (br. s, 2 H; H-3, H-11), 3.6–3.0 (m, 8 H; H-1, H-2, H-9, H-10), 2.95 (s, 6 H; CH ₃ -4, CH ₃ -12), 2.42 (s, 6 H; CH ₃ -5, CH ₃ -13)

[a] Die chemischen Verschiebungen wurden relativ zu Dichlormethan (int.) bestimmt und dann auf int. TMS als Standard umgerechnet; Kopplungskonstanten in Hz. Die Spektren wurden auf einem Bruker Cryospec WM 250 aufgenommen.

Bei der Umsetzung der [2.2]Paracyclophane **1** mit magischer Säure (FSO₃H-SbF₅) in SO₂ClF bei –100°C werden durch zweifache Protonierung die blaßgelben Di-Areniumionen **3** gebildet. In diesen ist durch die Protonierung an zwei *ipso*-Kohlenstoffatomen die Winkelspannung gegenüber der in den Mono-Areniumionen nochmals vermindert. Die räumliche Nähe der beiden σ-Komplexe sollte eine gewisse Ladungs-Ladungs-Abstoßung zur Folge haben. Deshalb ist es sinnvoll, in den Di-Areniumionen **3** die Positionen größter positiver Ladungsdichte möglichst weit voneinander entfernt anzunehmen. Für die Protonen der Di-Areniumionen findet man im ¹H-NMR-Spektrum etwa gleiche chemische Verschiebungen wie für die Protonen ähnlich substituierter einfacher Areniumionen. Statt der im Formelschema gezeigten *ipso*-Protonierung an C-3 und C-11 könnten prinzipiell auch C-3 und C-14 angegriffen werden. Die auf diese Weise gebildeten Dikationen wären jedoch laut Molekülmodellen wesentlich stärker gespannt als die von uns formulierten Isomere **3**. Aus dem unsymmetrischen Edukt **1b** können bei der Protonierung des methylsubstituierten Rings zwei isomere Mono-Areniumionen entstehen. Jedoch gibt es im Kernresonanzspektrum keinen Hinweis auf Isomere. Würde das Cyclophan **1b** auch in Position 6 protoniert, dann sollten, wie ein Vergleich der Spektren des 4*H-o*-, des 4*H-m*- und des 2*H-p*-Xylenium-Ions zeigt^[7], die Signale der *ortho* und *meta* zur Protonierungsstelle angeordneten Protonen (H-5, H-7 bzw. H-8) bei etwa 0.2 ppm tieferem Feld und das Signal der Methylprotonen bei etwa 0.3 ppm höherem Feld als die entsprechenden Signale von **2b** registriert werden. In diesem Bereich treten jedoch keine Signale auf. Die als **2b** und **3b** formulierten Ionen sind also die energetisch günstigeren Alternativen.

Eingegangen am 4. Februar,
ergänzte Fassung am 18. März 1987 [Z 2086]

CAS-Registry-Nummern:

1a: 1633-22-3 / **1b:** 24262-07-5 / **1c:** 71779-89-0 / **2a:** 33936-87-7 / **2b:** 108122-77-6 / **2c:** 108122-78-7 / **3a:** 108122-79-8 / **3b:** 108122-80-1 / **3c:** 108122-81-2.

[1] R. Frim, F.-W. Raulfs, H. Hopf, M. Rabinovitz, *Angew. Chem.* 98 (1986) 160; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 174.

- [2] D. T. Hefelfinger, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 4754.
[3] J. Kleinschroth, S. El-Tamany, H. Hopf, J. Bruhin, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 3345.
[4] F. Vögtle, P. Neumann, *Synthesis* 1973, 85; vgl. F. Vögtle, P. Neumann, *Top. Curr. Chem.* 48 (1974) 67.
[5] R. H. Boyd, *Tetrahedron* 22 (1966) 119.
[6] M. Meot-Ner (Mautner), P. Hamlet, E. P. Hunter, F. H. Field, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 5466.
[7] D. M. Brouwer, E. L. Mackor, C. MacLean in G. A. Olah, P. von R. Schleyer (Hrsg.): *Carbenium Ions*, Vol. 2, Wiley-Interscience, New York 1970, S. 884.

Diastereoselektive Strecker-Synthese von α-Aminonitrilen an Kohlenhydrat-Matrices**

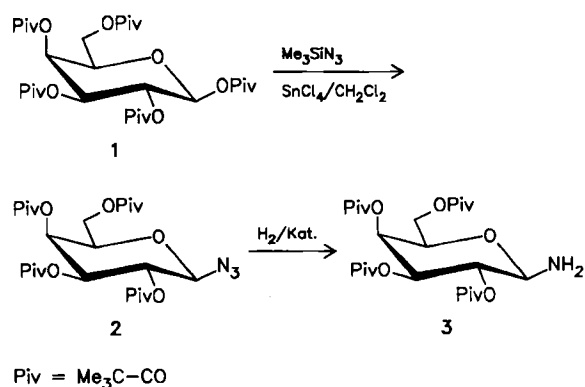
Von Horst Kunz* und Wilfried Sager

Professor Hans Paulsen zum 65. Geburtstag gewidmet

Chirale Aminosäuren sind von großer biologischer und wirtschaftlicher Bedeutung. Das gilt auch für die nicht-proteinogenen (*R*)-Enantiomere, die sich z. B. als Bausteine in vielen mikrobiellen Produkten, insbesondere in Antibiotica, finden. Die meisten diastereoselektiven Synthesen von Aminosäuren^[1] verlaufen über Organometall-Zwischenstufen, z. B. das Verfahren über metallierte Bis-lactimether cyclischer Dipeptide^[2]. Unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten ist neben der Isolierung aus Eiweißhydrolysat und den enzymatischen Reaktionen^[3] die Strecker-Synthese interessant, die mit 1-Phenylethylamin^[4–6] und mit (4*S*,5*S*)-5-Amino-2,2-dimethyl-4-phenyl-1,3-dioxan^[7] bereits diastereoselektiv durchgeführt wurde. Die optischen Induktionen liegen dabei bei 50–75%^[5]. Die in einem Fall^[8] berichteten sehr hohen Induktionen (98% *de*) erwiesen sich als eine Folge von Fraktionierungen^[4]. Nur wenn eines der Diastereomere ausfällt^[9,10], werden hoch angereicherte oder sogar reine Diastereomere erhalten. Dies trifft auf die *N*-4-Phenyl-1,3-dioxan-5-yl-substituierten α-Methyl-α-aminonitrile zu^[7].

Nach dem Konzept, die Chiralität von Kohlenhydraten für diastereoselektive Reaktionen zu nutzen^[11], haben wir eine Strecker-Synthese mit Glycosylaminen als chiralen Auxiliaren entwickelt^[12]. Dabei hat sich das 2,3,4,6-Tetra-*O*-pivaloyl-β-D-galactopyranosylamin **3** als besonders wirksam erwiesen. Es kann aus Penta-*O*-pivaloyl-β-D-galactopyranose **1** durch Umsetzung mit Trimethylsilylazid/Zinntetrachlorid^[13] zum Galactosylazid **2** und dessen Hydrierung gewonnen werden^[12,14].

Aus **3**, Aldehyden, Natriumcyanid und Eisessig entstehen in 2-Propanol *N*-Glycosylaminonitrile in hohen Aus-



[*] Prof. Dr. H. Kunz, Dipl.-Chem. W. Sager
Institut für Organische Chemie der Universität
J.-J.-Becher-Weg 18–20, D-6500 Mainz

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.