

FeMo-Cofaktor aus *Azobacter vinelandii* entspricht^[8,9] (vgl. auch ^[3]). Die Synthese von **1** ist somit wahrscheinlich ein wesentlicher Schritt in Richtung einer Verbindung, die in diesem Zusammenhang als Modells substanz bezeichnet werden kann.

Arbeitsvorschrift

Alle Arbeiten werden unter Stickstoff in wasser- und sauerstofffreien Lösungsmitteln ausgeführt. 0.06 g (1.07 mmol) Fe, 0.13 g (0.52 mmol) Et₄Ni und 0.07 g (0.27 mmol) I₂ werden in 60 mL CH₂Cl₂ 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von 1.0 g (0.52 mmol) (Et₄N)₂Fe₂S₆I₆ wird die Suspension mehrmals im geschlossenen Kolben (unter Druck) auf ca. 60°C erhitzt. Der entstehende amorphe Niederschlag wandelt sich bei Raumtemperatur innerhalb mehrerer Wochen zum Teil in kristallines **1** um. Die gut ausgebildeten Kristalle lassen sich in ca. 40proz. Ausbeute leicht vom amorphen Rest mechanisch trennen. Die lange Kristallisationsdauer ist durch die geringe Löslichkeit von **1** in CH₂Cl₂ bedingt. In stärker polaren Lösungsmitteln konnte **1** bisher jedoch nicht synthetisiert werden.

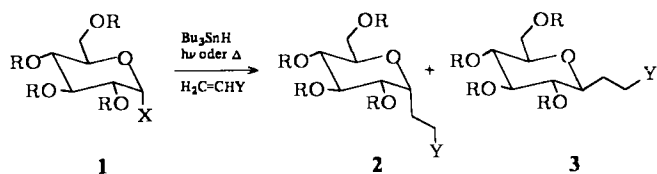
Eingegangen am 2. Juli 1984 [Z 912]

- [1] K. S. Hagen, A. D. Watson, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 3905, zit. Lit.
 [2] F. Cecconi, C. A. Ghilardi, S. Midollini, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 640, zit. Lit.
 [3] G. Henkel, H. Strasdeit, B. Krebs, *Angew. Chem.* **94** (1982) 204; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 201; *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 489, zit. Lit.
 [4] W. Saak, G. Henkel, S. Pohl, *Angew. Chem.* **96** (1984) 153; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 150, zit. Lit.
 [5] M. G. Kanatzidis, W. R. Dunham, W. R. Hagen, D. Coucouvanis, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 356, zit. Lit.
 [6] G. Christou, K. S. Hagen, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 1744.
 [7] W. Saak, S. Pohl, unveröffentlicht.
 [8] V. K. Shaw, W. J. Brill, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **74** (1977) 3249.
 [9] B. K. Burgess, E. I. Stiefel, W. E. Newton, *J. Biol. Chem.* **255** (1980) 353.

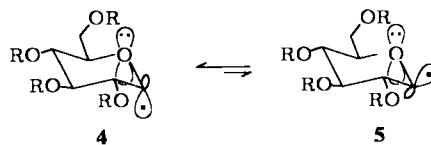
Konformation von Glucosyl-Radikalen: Radikalstabilisierung durch β-CO-Bindungen**

Von Jacques Dupuis, Bernd Giese*, Daniel Rügge, Hanns Fischer, Hans-Gert Korth und Reiner Sustmann

Die Umsetzung des Tetraacetylglucosylbromids **1a** (X=Br) mit *n*Bu₃SnH in Gegenwart von Acrylonitril oder Acrylsäure-methylester ergibt die CC-Verknüpfungsprodukte **2** mit axialer Anordnung der Substituenten an C-1^[1]. Diese Stereoselektivität wurde mit dem Auftreten des σ-Radikals **4** gedeutet^[1,2], das wegen der Wechselwirkung mit dem nichtbindenden Elektronenpaar am Ringsauerstoffatom stabiler^[3] und nucleophiler^[3] als das σ-Radikal **5** sein sollte. Die hohe Diastereoselektivität dieser Reaktion sinkt jedoch von über 50 (**2a**:**3a**>98:2) auf 3.5 (**2b**:**3b**=78:22) ab, wenn anstelle von **1a** (X=Br) das Tetramethylglucosylbromid **1b** (X=Br) eingesetzt wird. Um diesen Befund zu verstehen, untersuchten wir die interme-

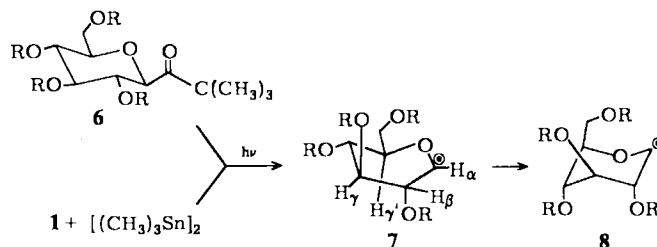


a, R = Ac; b, R = CH₃; X = Cl, Br; Y = CN, CO₂CH₃



diär auftretenden Glucosyl-Radikale ESR-spektroskopisch.

Photolyse der Ketone **6**^[4] oder Bromabstraktion aus **1a** (X=Br) mit Trimethylzinn-Radikalen führte zu Radikalen, deren ESR-Spektren mit einer Boot-Konformation wie in **7**, in dem die Substituenten an C-2 und C-3 axial stehen, vereinbar sind. Für diese Struktur sprechen a) die kleine β-Kopplungskonstante, die auf eine äquatoriale Anordnung der β-CH-Bindung hindeutet^[5], b) das Auftreten einer relativ großen γ-Kopplung, die durch eine W-Anordnung der Elektronen und somit eine weitgehend äquatoriale γ-CH-Bindung verursacht wird, und c) die für Radikale des Typs RC[•]HOR' anomal große α-Kopplungskonstante, die auf ein nahezu planares Radikal hinweist^[6] (Tabelle 1).



a, R = Ac; b, R = CH₃

Tabelle 1. ESR-Daten der Glucosyl- und Mannosyl-Radikale **7** und **10** bzw. **12**.

Radikal	T [°C]	Kopplungskonstanten [G]				g-Faktor
		α-CH	β-CH	γ'-CH	γ-CH	
7a [a]	-27	18.44	11.79	3.77	1.73	2.0031
	40	18.20	12.91	3.56	1.46	
7a [b]	-30	18.00	13.64	3.48	1.45	2.0031
	20	17.96	14.07	3.45	1.41	
7b [c]	-22	17.99	10.58	3.88	2.21	2.0032
	44	17.92	12.74	3.59	1.84	
10 [d]	-24	18.02	10.02	3.84	1.64	2.0033
	33	18.02	11.99	3.76	1.42	
12 [e]	20	18.52	3.53	3.07	—	2.0031
	95	18.34	4.24	3.07	—	

[a] Photolyse von **6a** in 2-Propanol. [b] Photolyse von [(CH₃)₃Sn]₂ in Gegenwart von **1a** (X=Br) in Tetrahydrofuran. [c] Photolyse von **6b** in 2-Propanol. [d] Photolyse von [(CH₃)₃Sn]₂ in Gegenwart von **9** in Toluol. [e] Photolyse von [(CH₃)₃Sn]₂ in Gegenwart von **11** in Tetrahydrofuran.

Mit der Umwandlung der ⁴C₁-Konformation der Edukte **1** und **6** in die B_{2,5}-Konformation^[7] des Radikals **7** gehen die Substituenten an C-2 und C-3 von der äquatorialen in die axiale Position über. Die ESR-Spektren lassen offen,

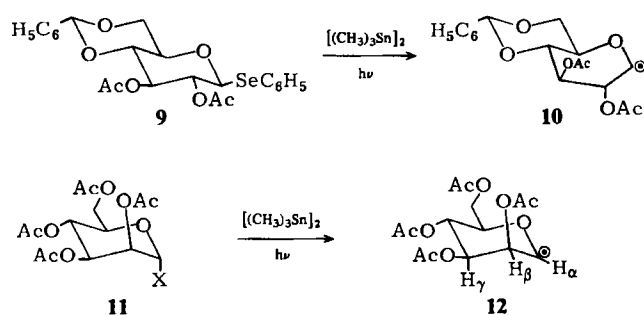
[*] Prof. Dr. B. Giese, J. Dupuis
 Institut für Organische Chemie und Biochemie
 der Technischen Hochschule
 Petersenstraße 22, D-6100 Darmstadt

Prof. Dr. H. Fischer, D. Rügge
 Physikalisch-chemisches Institut der Universität
 Winterthurer Strasse 190, CH-8057 Zürich

Prof. Dr. R. Sustmann, Dr. H.-G. Korth
 Institut für Organische Chemie der Universität
 Universitätsstraße 5, D-4300 Essen

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Schweizerischen Nationalfonds für Wissenschaft und Forschung und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

ob darüber hinaus durch Hochklappen von C-5 die 1C_4 -Konformation **8** realisiert wird, in dem alle Substituenten axial stehen. Um zwischen diesen beiden Möglichkeiten zu unterscheiden, wurde aus dem bicyclischen Selenoglucosid **9**^[8] das entsprechende bicyclische Glucosyl-Radikal erzeugt. Die α -, β - und γ -Kopplungskonstanten (Tabelle 1) der aus **1**, **6** und **9** erzeugten Radikale stimmen in Größe und Temperaturgang weitgehend überein. Dies ist im Falle des bicyclischen Glucosyl-Radikals nur mit der Boot-Konformation **10** vereinbar, weil die *trans*-Verknüpfung der beiden Ringe eine Inversion in die 1C_4 -Sesselkonformation unmöglich macht. Die große Ähnlichkeit der ESR-Spektren der aus **1**, **6** und **9** erzeugten Radikale läßt vermuten, daß auch die monocyclischen Glucosyl-Radikale in der Boot-Konformation **7** vorliegen.



Im Gegensatz dazu bleibt im Mannosyl-Radikal **12** die 4C_1 -Konformation des Edukts **11** erhalten. Dies zeigt a) die kleine β -Kopplungskonstante von etwa 4 G, die nur mit einer äquatorialen Anordnung der β -CH-Bindung vereinbar ist und b) das Verschwinden der über zwei CC-Bindungen verlaufenden γ -Kopplung (Tabelle 1).

Demnach haben die aus den Glucose-Derivaten **1**, **6** und **9** und dem Mannose-Derivat **11** erzeugten Glycosyl-Radikale eine weitgehend coplanare Anordnung von β -CO-Bindung und halbbesetztem Orbital. Gilbert und Norman et al. haben eine analoge Vorzugskonformation bei offenkettigen Radikalen des Typs $ROC^{\bullet}HCHR'OR''$ beobachtet^[6], die durch eine Wechselwirkung zwischen dem halbbesetzten Orbital am Radikalzentrum und dem σ^* -Orbital der C-OR-Bindung gedeutet werden kann. Die SOMO/LUMO-Wechselwirkung ist in den Glycosyl-Radikalen besonders ausgeprägt, weil die SOMO-Energie der Radikale durch das benachbarte Sauerstoffatom angehoben wird. Offenbar kann sie in den Glucosyl-Radikalen die abstoßenden Wechselwirkungen überkompensieren, die beim Übergang von der Sessel- in die Boot-Konformation auftreten.

Der radikalstabilisierende Effekt der axialen β -CO-Bindung macht sich auch in den Geschwindigkeiten der Halogenabstraktion von Glycosylchloriden bemerkbar. So zeigten konkurrenzkinetische Messungen in Benzol, daß bei 80°C Tributylzinn-Radikale das Halogenatom des Mannosylchlorids **11** (X=Cl) 7.8mal rascher als das Halogenatom des Glucosylchlorids **1a** (X=Cl) abstrahieren. Nur bei der Reaktion des Mannosederivates steht im Übergangszustand der Radikalbildung die β -CO-Bindung axial, im Glucosederivat kann der stabilisierende Effekt der β -CO-Bindung erst nach Konformationsänderung wirksam werden. Dieser stereoelektronische Effekt wirkt sich somit auch auf die Bildungsgeschwindigkeit der Radikale aus^[9].

Eingegangen am 13. Juni,
in veränderter Fassung am 22. August 1984 [Z 878]

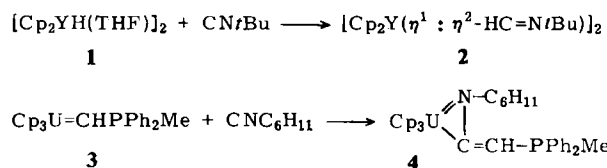
- [1] a) B. Giese, J. Dupuis, *Angew. Chem.* 95 (1983) 633; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 622; b) R. Adlington, J. E. Baldwin, A. Basak, R. P. Kozyrod, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 944.
- [2] B. Giese, J. Dupuis, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 1349; siehe auch: F. Baumberger, A. Vasella, *Helv. Chim. Acta* 66 (1983) 2210; J. P. Praly, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 3075.
- [3] B. Giese, J. Dupuis, T. Haßkerl, J. Meixner, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 703.
- [4] Die Ketone **6a** und **6b** wurden aus der D-Glycero-D-gulo-heptonsäure durch Acetylierung bzw. Methylierung, Überführung in das Säurechlorid und Umsetzung mit *tert*-Butyl-magnesiumbromid synthetisiert. Die 1H -NMR-Kopplungskonstanten der Ringprotonen betragen in **6a** alle 9.40 Hz, in **6b** alle 9.20 Hz. Photolysebedingungen siehe: L. Wymann, T. Kaiser, H. Paul, H. Fischer, *Helv. Chim. Acta* 64 (1981) 1739.
- [5] Die bisher bestimmten Kopplungskonstanten von äquatorialen und axialen H-Atomen in Kohlenhydrat-Radikalen betragen etwa 12 bzw. 30 G: B. C. Gilbert, D. M. King, C. B. Thomas, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1981, 1186; *ibid.* 1983, 675.
- [6] A. J. Dobbs, B. C. Gilbert, R. O. C. Norman, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1982, 786; B. C. Gilbert, J. P. Larkin, R. O. C. Norman, *ibid.* 1972, 794; B. C. Gilbert, M. Trenwith, A. J. Dobbs, *ibid.* 1974, 1772.
- [7] Der Übergang von der Sessel- in die Boot-Konformation wird auch bei Kationen diskutiert: R. U. Lemieux, K. B. Hendriks, R. U. Stick, K. James, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 4056.
- [8] **9** wurde aus Phenyl-1-seleno- β -D-glucosid durch Umacetalisierung mit Benzaldehyddimethylacetal und anschließender Acetylierung synthetisiert. Die 1H -NMR-Kopplungskonstanten der Protonen am Pyranring von **9** betragen $J_{1,2} = 10.10$, $J_{2,3} = 8.50$ und $J_{3,4} = J_{4,5} = 9.35$ Hz.
- [9] Zur Bedeutung analoger radikalstabilisierender Effekte siehe: P. S. Skell, K. J. Shea in J. Kochi: *Free Radicals*, Vol. 2, Wiley, New York 1973; D. H. R. Barton, W. Hartwig, W. B. Motherwell, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 447.

Isocyanid-Einschiebung in eine Uran-Kohlenstoff-Doppelbindung**

Von Roger E. Cramer*, K. Panchanatheswaran und John W. Gilje*

Von Kohlenmonoxid ist bekannt, daß es in Actinoid-Kohlenstoff-Doppel-^[1] und -Einfachbindungen^[2,3] eingeschoben werden kann. Von Isocyaniden, dem Kohlenmonoxid chemisch ähnlich aber häufig reaktiver, waren analoge Reaktionen bisher nicht bekannt^[3].

Wir hatten gefunden^[4], daß Acetonitril mit der UC-Doppelbindung^[5,6] von **3** unter Bildung eines Imidokomplexes reagiert, der eine UN-Bindung mit nahezu Dreifachbindungscharakter aufweist. Isocyanide können in die YH-Bindung von Hydrido(organo)yttrium-Komplexen eingeschoben werden; so entsteht aus **1** und *tert*-Butylisocyanid der Komplex **2**^[7]. Das gleiche Yttriumhydrid reagiert mit Nitrilen zu dimeren Komplexen, die verbrückende Alkyldienamidoliganden enthalten^[8].



Schema 1. Cp = η^5 -C₅H₅, THF = Tetrahydrofuran.

[*] Prof. Dr. R. E. Cramer, Prof. Dr. J. W. Gilje, Dr. K. Panchanatheswaran
Chemistry Department, University of Hawaii
2545 The Mall, Honolulu, HI 96822 (USA)

[**] Uranium-Carbon Multiple Bond Chemistry, 6. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der United States National Science Foundation (Nr. CHE 82-10244 (J. W. G. und R. E. C.)) und vom Petroleum Research Fund, verwaltet von der American Chemical Society, unterstützt. - 5. Mitteilung: R. E. Cramer, K. T. Higa, J. W. Gilje, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.