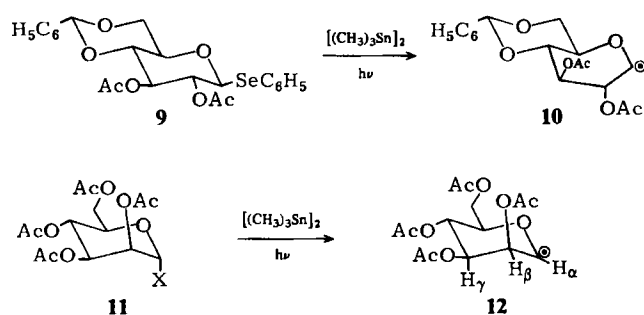


ob darüber hinaus durch Hochklappen von C-5 die 1C_4 -Konformation **8** realisiert wird, in dem alle Substituenten axial stehen. Um zwischen diesen beiden Möglichkeiten zu unterscheiden, wurde aus dem bicyclischen Selenoglucosid **9**^[8] das entsprechende bicyclische Glucosyl-Radikal erzeugt. Die α -, β - und γ -Kopplungskonstanten (Tabelle 1) der aus **1**, **6** und **9** erzeugten Radikale stimmen in Größe und Temperaturlauf 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]

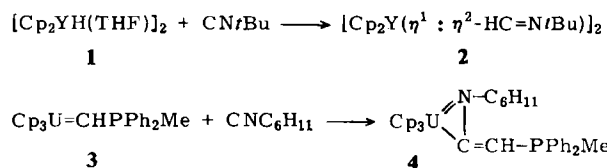
- [1] a) B. Giese, J. Dupuis, *Angew. Chem.* 95 (1983) 633; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 622; b) R. Adlington, J. E. Baldwin, A. Basak, R. P. Kozyrod, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 944.
- [2] B. Giese, J. Dupuis, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 1349; siehe auch: F. Baumberger, A. Vasella, *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 Alkyldenamidoliganden 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.

In Anbetracht der Affinität von U^{IV} gegenüber N-Lewis-Basen, der bekannten Kohlenmonoxidchemie und der Verwandtschaft von Yttrium mit Uran erschien es uns erfolgversprechend, **3** mit Cyclohexylisocyanid umzusetzen. Dabei schiebt sich $C_6H_{11}NC$ unter Bildung eines neuartigen Azauranacyclopropens, **4**, in dem Stickstoff und Kohlenstoff fest an Uran gebunden sind, in die UC-Doppelbindung von **3** ein. Während bei der Insertion in Metall-Kohlenstoff-Einfachbindungen CC-Einfachbindungen gebildet werden, führte die Insertion in die UC-Doppelbindung zu einem ungesättigten Liganden.

3 setzt sich mit $C_6H_{11}NC$ in Ether (Molverhältnis 1 : 1, 1 h) zu einer roten Lösung um, aus der **4** nach Abziehen des Lösungsmittels und Umkristallisieren aus Benzol/Pentan (1 : 1) als rote Kristalle isoliert werden kann^[9] (Ausbeute 53%). Das 1H -NMR-Spektrum von **4**^[9] zeigt paramagnetisch verschobene Signale; das IR-Spektrum von **4** ist kompliziert, enthält aber keine Bande bei 2136 cm^{-1} , die $C_6H_{11}NC$ zuzuordnen wäre^[10].

Der Komplex **4** kann monatelang im Vakuum oder unter Stickstoff aufbewahrt werden, zerfällt aber sofort an der Luft. Er löst sich gut in aromatischen Lösungsmitteln und Ethern, aber nur wenig in aliphatischen Kohlenwasserstoffen.

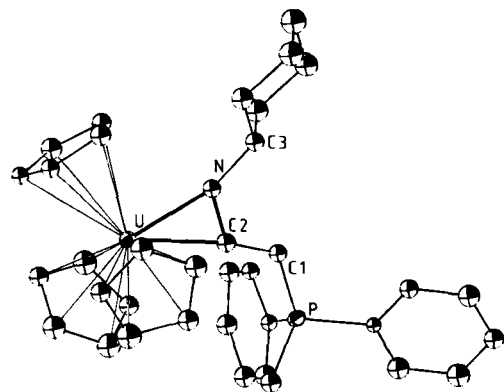


Abb. 1. ORTEP-Zeichnung von **4**. Winkel $^\circ$: U-N-C2 78(1), U-C2-N 68(1), N-C2-C1 122(2), C2-N-C3 120(2), P-C1-C2 124(2), N-U-C2 33.8(9), U-N-C3 161(2). Abstände siehe Text.

Die Röntgen-Strukturanalyse von **4**^[11] (Abb. 1) ergab, daß das Molekül drei Cp- und einen η^2 - $CN(C_6H_{11})CHPh_2Me$ -Liganden enthält. Der UN-Abstand (2.31(2) Å) unterscheidet sich kaum von dem in Cp_3UNPh_2 (2.29(1) Å), in dem die Bindungsordnung zwischen eins und zwei beträgt^[12]. Die Länge der UC2-Bindung (2.44(3) Å) entspricht der der UC-Einfachbindung in $Cp_3UC_4H_9$ (2.43(2) Å^[13]); der C1C2-Abstand (1.33(3) Å) ist typisch für eine CC-Doppelbindung, der Abstand PC1 (1.74(2) Å) ist nicht wesentlich kürzer als PC-Abstände in Phosphonium-Ionen (Einfachbindungen), und die Bindungslänge NC2 spricht mit 1.39(4) Å für eine Einfachbindung. Dagegen beträgt die Länge der CN-Doppelbindung in **2** 1.275(6) Å^[7]. Die Bindungsverhältnisse sind in Schema 1 wiedergegeben.

Organoactinoid-Komplexe sind häufig sterisch gut abgeschirmt, aber elektronisch ungesättigt^[4]. Die Bildung von **4** demonstriert das Bestreben von U^{IV} , den Elektronenmangel teilweise durch Wechselwirkung mit Mehrelektronen-Donorliganden auszugleichen.

Eingegangen am 27. Juni,
in veränderter Fassung am 27. August 1984 [Z 902]

- [1] R. E. Cramer, R. B. Maynard, J. C. Paw, J. W. Gilje, *Organometallics* 1 (1982) 869.
- [2] P. J. Fagan, J. M. Manriquez, T. J. Marks, V. W. Day, S. H. Vollmer, C. S. Day, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 5393.
- [3] Als dieses Manuskript geschrieben wurde, erfuhren wir, daß CO und C_6H_5NC in die UC-Einfachbindung von Cp_3U -Alkyl-Komplexen eingeschoben werden können: a) D. C. Sonnenberger, A. E. Mintz, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 3484; b) R. D. Fischer, G. Paolucci, persönliche Mitteilung.
- [4] R. E. Cramer, K. Panchanathan, J. W. Gilje, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 1853.
- [5] R. E. Cramer, R. B. Maynard, J. C. Paw, J. W. Gilje, *Organometallics* 2 (1983) 1336.
- [6] R. E. Cramer, R. B. Maynard, J. C. Paw, J. W. Gilje, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 3589.
- [7] W. J. Evans, J. H. Meadows, W. E. Hunter, J. L. Atwood, *Organometallics* 2 (1983) 1252.
- [8] W. J. Evans, J. H. Meadows, W. E. Hunter, J. L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 1291.
- [9] 1H -NMR (300 MHz, C_6D_6 , $25^\circ C$): δ = -13.77 (15 H, s, Cp_3U); 73.13 (1 H, d, $J(PCH)$ = 27 Hz, HCP); 23.78 (3 H, d, $J(PCH)$ = 9 Hz, MeP); 15.75, 9.16, 8.67 (4 H, 3 H bzw. 2 H, jeweils m, PhP); 0.66 (2 H, d, J = 4 Hz); 0.50 (1 H, d, J = 2.5 Hz); 0.16 (2 H, d, J = 4 Hz); -1.18 (1 H, d, J = 4 Hz); -5.38 (2 H, d, J = 4 Hz); -7.68 (2 H, br); -11.75 (1 H, s), alle C_6H_{11} .
- [10] J. Goffart in T. J. Marks, R. D. Fischer: *Organometallics of f Elements*, Reidel Publishing, Dordrecht 1979, S. 482.
- [11] Die Struktur wurde mit Patterson- und Fourier-Methoden gelöst. Ph- und Cp-Ringe wurden als feste Gruppen, alle Atome außer U und P wurden isotrop verfeinert. Raumgruppe $P2_12_1$, a = 13.702(4), b = 19.859(3), c = 11.488(3) Å, Z = 4, R_1 = 0.059, R_2 = 0.067 mit 1894 Reflexen mit $I > 3\sigma(I)$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW (England), angefordert werden.
- [12] R. E. Cramer, U. Engelhardt, K. T. Higa, J. W. Gilje, unveröffentlicht.
- [13] G. Perego, M. Cesari, F. Farina, G. Lugli, *Acta Crystallogr. Sect. B* 32 (1976) 3034.

Thermospray-Massenspektrometrie zur Untersuchung diquartärer Ammoniumsalze**

Von Günter Schmelzeisen-Redeker, Ulrich Giessmann und Franz-Wilhelm Röllgen*

Diquartäre Salze waren bisher nur unter Schwierigkeiten massenspektrometrisch zu analysieren. Neuere Arbeiten zur Analyse diquartärer Ammoniumsalze^[1-4] mit Hilfe der Sekundärionen-, der „fast atom bombardment“- und der Laserdesorptions-Massenspektrometrie zeigen, daß die Dikationen dieser Salze nur in wenigen Fällen und mit sehr geringer Intensität registriert werden; bei der Felddesorption treten Dikationen dagegen häufig auf^[3,5,6]. Die relativen Intensitäten hängen jedoch sehr stark von den experimentellen Bedingungen ab; in der Regel dominieren Zerfallsprodukte der Dikationen^[7]. In hohen Intensitäten wurden Dikationen bisher nur bei der elektrohydrodynamischen Ionisierung beobachtet^[8], bei der solvatisierte Ionen durch hohe elektrische Felder aus Flüssigkeiten wie Glycerin extrahiert werden.

Wir berichten hier über den Nachweis intakter Dikationen diquartärer Salze mit der neuen Thermospray(TSP)-Massenspektrometrie^[9,10]. Zur Ionisierung wird eine Elektrolytlösung durch eine geheizte Kapillare gepumpt und so versprüht. Es bildet sich ein Jet geladener Tropfen, die thermisch induziert zerfallen und desolvatisierte Ionen freisetzen. Das Verfahren wurde für die Kopplung Massenspektrometer / Hochdruck-Flüssigkeitschromatograph

*] Prof. Dr. F.-W. Röllgen, G. Schmelzeisen-Redeker, Dr. U. Giessmann
Institut für Physikalische Chemie der Universität
Wegelerstraße 12, D-5300 Bonn

**] Die Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.