

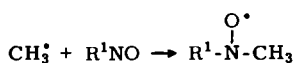
Zur Ermittlung der thermodynamischen Stabilität der Dioxolanylium-Ionen wurde die Reaktion zwischen Estern des 1,5-Anhydroarabinits (10) und HF untersucht. (10) liefert mit HF in erster Linie das Ion (11), das mit dem isomeren Ion (12) im Gleichgewicht steht. Die Lage dieses Gleichgewichts ist ein Ausdruck der relativen Stabilität dieser beiden Ionen. Löst man (10), $R = CH_3$, $R^1 = C_6H_5$, in HF, erhält man ausschließlich (NMR-Spektrum) das Benzoxonium-Ion (12). Aus (10), $R = CH_3$, $R^1 = p\text{-NO}_2C_6H_4$, bildet sich dagegen nur das Acetoxonium-Ion (11). Aus diesen und anderen Versuchen kann man schließen, daß die Stabilität der Dioxolanylium-Ionen in folgender Weise vom Substituenten an C-2 abhängt: $p\text{-NO}_2C_6H_4 < CH_3 < C_6H_5 < p\text{-CH}_3OC_6H_4 = p\text{-CH}_3C_6H_4$.

Radikalische Alkylierung mit Sulfoxiden und Fentons

Reagens

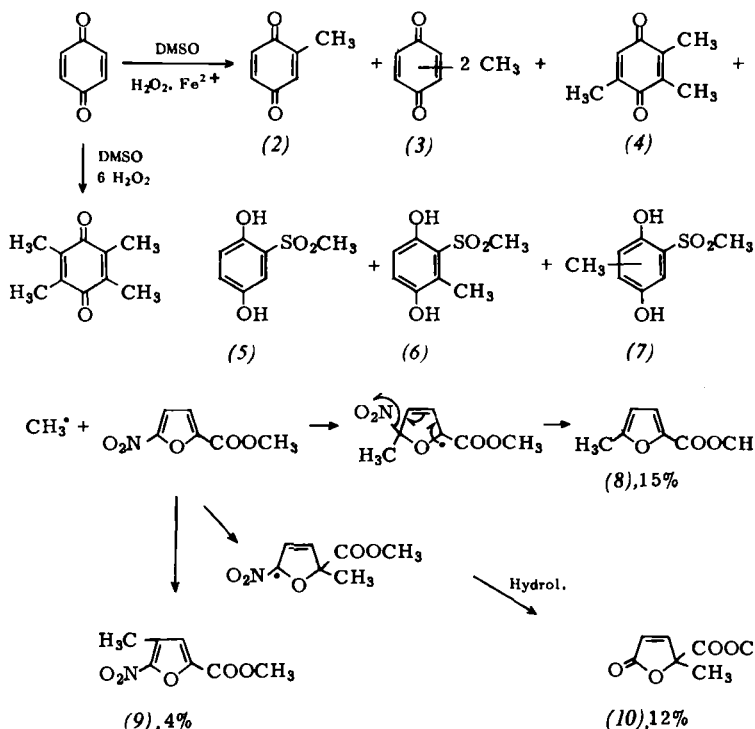
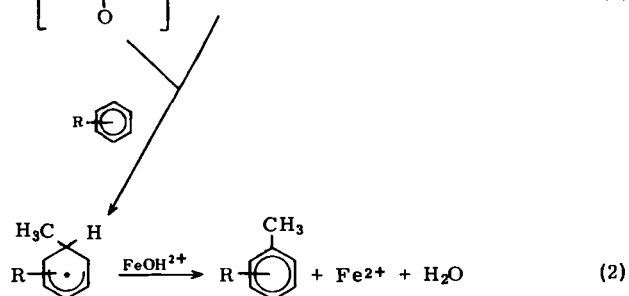
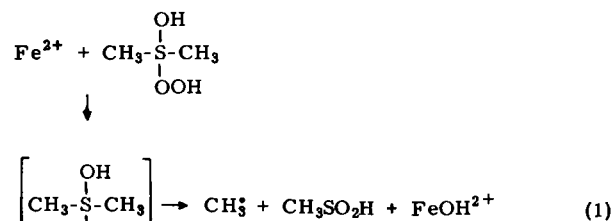
Von Kurt Torssell^[*]

Bei der Fe^{3+} -induzierten Zersetzung von Wasserstoffperoxid in DMSO entstehen Methyl-Radikale (1)^[1]. Sie wurden auch mit der Nitroxidmethode^[2] nachgewiesen^[3],



und zwar in so großer Menge, daß wir es angebracht fanden, die Reaktion auch in präparativem Maßstab zu überprüfen.

radikalischer Reaktionen. Es stellte sich heraus, daß reaktive Substrate wie Chinone, Nitroaromaten, Thiophene, Furane, Pyridine, Chinoline etc. tatsächlich radikalisch substituiert werden könnten^[4]. Benzol, Benzoesäure, Indol und einfache Alkene wurden nicht oder nur spurenweise alkyliert. Diäthyl-, Dibutyl- und Tetramethylsulfoxid wurden mit wechselndem Erfolg als Alkylierungsmittel/Lösungsmittel verwendet. Eisen(II)-sulfat eignete sich am besten als Katalysator. Bei der Photolyse von Wasserstoffperoxid in DMSO entstand das alkylierte Produkt in niedrigerer Ausbeute.



Die Nitroxidmethode ist in unserem Laboratorium weitgehend zum Nachweis und zur Strukturaufklärung von Radikalen verwendet worden, und sie eignet sich außerdem gut als eine Art „Synthetische Spektroskopie“ zur Deutung

[*] Dr. K. Torssell
Chemisches Institut der Universität Aarhus
DK-8000 Aarhus C (Dänemark)

[1] W. T. Dixon, R. O. C. Norman u. A. L. Buley, J. Chem. Soc. 1964, 3625.

[2] S. Forshult, C. Lagercrantz u. K. Torssell, Acta Chem. Scand. 23, 522 (1969); K. Torssell, Tetrahedron 26, 2759 (1970).

[3] C. Lagercrantz u. S. Forshult, Acta Chem. Scand. 23, 811 (1969).

[4] B.-M. Bertilsson, B. Gustafsson, J. Kühn u. K. Torssell, Acta Chem. Scand. 24, 3590 (1970); U. Rudqvist u. K. Torssell, ibid. 25, 2183 (1971).

Trinitrobenzol ergab z. B. Trinitrotoluol (25°C, 1.5 Äquivalente H_2O_2 , 0.2 Äquivalente FeSO_4 , 1 Std.) in 67-proz. Ausbeute. Aus Benzochinon entstanden die Produkte (2) bis (7). 5-Nitrofurant-2-carbonsäure-methylester ergab die Produkte (8)–(10), deren Bildung durch radikalischen Angriff an C-5, C-4 bzw. C-2 erklärt werden kann. Der Austausch der Nitrogruppe mit Methyl ist bemerkenswert.

Der Reaktionsablauf läßt sich durch die Reaktionsfolgen (1) und (2) wiedergeben.

Die EPR-Spektroskopie als Methode zur Konformationsanalyse

Von Jürgen Voß^[*]

Anhand der Heisenbergschen Unschärferelation

$$\Delta t \cdot \Delta H \geq 5.7 \cdot 10^{-8} \text{ Gauss} \cdot \text{s}$$

wird gezeigt, daß die EPR-Zeitskala es erlaubt, Zustände mit Lebensdauern in der Größenordnung von Mikrosekunden zu beobachten. Dadurch erscheinen Spezies, die durch Drehung um formale Einfachbindungen ineinander übergeführt werden, als unterscheidbare Isomere, und es wird schwierig, in diesem Bereich zwischen Konformeren und Konfigurationsisomeren begrifflich zu differenzieren.

Als Beispiel für dieses Phänomen wird das Radikalanion des Terephthalaldehyds angeführt. Sein EPR-Spektrum beweist das Vorliegen einer *cis*- und einer *trans*-Form nebeneinander, die eine Lebensdauer von $\geq 5 \cdot 10^{-7}$ s aufweisen^[1]. – Ähnlich erhält man bei der Darstellung des Biacetyl-Semidions ein Isomerengemisch, in dem die *trans*-

[*] Dr. J. Voß

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
2 Hamburg 13, Papendamm 6

Form im Verhältnis 95:5 überwiegt. Die Konfigurationszuordnung kann aufgrund sterischer Überlegungen, vor allem aber der Komplexbildungseigenschaften (nur die *cis*-Form bildet ein Li-Chelat), getroffen werden^[2].

Konformationsanalyse im eigentlichen Sinn läßt sich mit der EPR-Spektroskopie unter Anwendung der Beziehung

$$a_{\text{CH}}^H \approx B \cdot \rho_c \cdot \cos^2 \Theta$$

$$a_{\text{CH}}^H = \text{HFS-Kopplungskonstante}$$

$$B = \text{Proportionalitätsfaktor}$$

$$\rho_c = \text{Spindichte}$$

treiben. Beispielsweise können aus den Kopplungskonstanten der Alkylprotonen in den Radikalanionen der Oxalsäureester („Dialkoxysemidione“) zeitgemittelte Diederwinkel Θ zwischen der C–H-Bindung und der z-Achse des π -Elektronensystems ermittelt werden^[3]. Bei primären Alkylgruppen ist $\Theta = 47^\circ$, bei sekundären $\Theta = 60^\circ$, was durch Abschätzung des Raumanspruchs an Newman-Projektionen plausibel gemacht wird. Dabei ergibt sich auch eine Erklärung für den auffallend kleinen Wert $\Theta = 42^\circ$ beim Neopentylester, während die Abweichung von der Norm beim Cyclobutyl-Derivat ($\Theta = 49^\circ$) auf die Ringspannung zurückgeführt wird.

Als Beispiel für die Ermittlung einer dynamischen Größe dient die Berechnung der Aktivierungsenergie $E_a = 8.6 \pm 0.5$ kcal/mol für die Rotation der gewinkelten NO-Gruppen des Nitrosobenzol-Radikalanions aus der Temperaturabhängigkeit des EPR-Spektrums^[4].

[1] A. H. Maki, J. Chem. Phys. 35, 761 (1961).

[2] G. A. Russell u. R. D. Stephens, J. Phys. Chem. 70, 1320 (1966).

[3] J. Voß, Tetrahedron 27, 3753 (1971).

[4] W. Kaminski u. K. Möbius, Z. Naturforsch. 25 a, 635 (1970).

RUNDSCHAU

Die Chemie des Dischwefelmonoxids behandeln in einer Übersicht A. R. Vasudeva Murthy, T. R. Narayanan Kutty und D. K. Sharma (bis 1970). Schwefel verbindet sich mit Sauerstoff zu mehreren Oxiden, wobei die Bildung der schwefelreichen der Formel S_xO , $x = 2-7$, noch wenig untersucht ist. Solche niederen Oxide neigen wahrscheinlich zur Polymerisation. Die Untersuchung des Systems Sauerstoff–Schwefel in Abhängigkeit von Temperatur und Druck eröffnet möglicherweise auch Einblicke in die Verunreinigung der Atmosphäre durch Schwefeloxide. – S_2O kann durch Verbrennung von S in O_2 bei niedrigem Druck, durch Reaktion zwischen S-Dampf und SO_2 unter elektrischer Entladung, durch Reaktion zwischen einem Metalloxid und S sowie aus Schwefel–Halogen-Verbindungen dargestellt werden. Seine Eigenschaften werden eingehend besprochen. [Chemistry of Disulfur Monoxide. Internat. J. Sulfur Chem. 6, 161–175 (1971); 76 Zitate]

[Rd 456 –M]

Die Hypojodit-Reaktion, eine vielseitige Methode zur intramolekularen Substitution nicht aktivierter Zentren, behandeln in einer Übersicht J. Kalvoda und K. Heusler. Die Reaktion erlaubt z. B. die Synthese von Tetrahydrofuran-, Lacton- und γ -Cyanketon-Gruppierungen auch an komplizierten Gerüsten wie Steroiden. Wesentliche Merkmale der Reaktion sind die in-situ-Bildung und Homolyse einer RO–J-Bindung sowie Folgereaktionen der derart erhaltenen Alkoxy-Radikale. Es werden mehrere Reaktionsschemata besprochen und eine Reihe experimenteller Beispiele angegeben. Der Reaktionsverlauf läßt sich durch ein von D. H. R. Barton formuliertes Schema wiedergeben:

