

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-Nitrofuran-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).

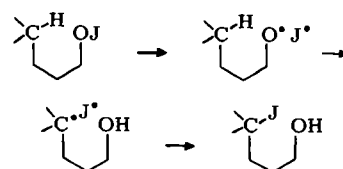
[4] W. Kaminski u. K. Möbius, Z. Naturforsch. 25 a, 635 (1970).

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:



Analog reagieren Verbindungen mit z. B. ONO, OCl, OBr oder NHJ statt OJ. [Die Hypojodit-Reaktion (Verfahren zur intramolekularen Substitution an nicht-aktivierten C-Atomen). *Synthesis* 1971, 501–526; 152 Zitate]

[Rd 461 –M]

Über die Struktur koordinierter Nitratgruppen in Komplexen mit spezifischer Metall-Nitrat-Wechselwirkung berichten C. C. Addison, N. Logan und S. C. Wallwork. Dem Liganden NO₃ stehen mehrere Möglichkeiten offen: Er kann ein- bis dreizählig – jeweils symmetrisch oder unsymmetrisch – koordiniert sein oder als Brücke fungieren. So enthält Co(NO₃)₃ symmetrische, [Co(NO₃)₄]²⁻ unsymmetrische zweizählige NO₃-Gruppen. In [Au(NO₃)₄]⁻ liegen einzählige NO₃-Liganden vor, während α-Cu(NO₃)₂ NO₃-Brücken enthält. Neben den Faktoren, die für die Art der Koordination verantwortlich sein könnten, werden die Stereochemie der Verbindungen und ihre Schwingungsspektren besprochen. [Structural Aspects of Coordinated Nitrate Groups. *Quart. Rev. Chem. Soc.* 25, 289–322 (1971); 85 Zitate, 14 Abb., 13 Tabellen mit vielen Beispielen]

[Rd 421 –E]

Die Oxidation von Alkenen mit Quecksilber(II)-Salzen behandeln in einer Übersicht H. Arzoumanian und J. Metzger. Alkene reagieren mit Hg(II)-Salzen in einer Additionsreaktion (Solvomercurierung) oder in einer Redoxreaktion unter Oxidation des Alkens und Reduktion des Quecksilbers. Die Oxidationsprodukte variieren stark je nach Substrat: α-Alkene geben α,β-ungesättigte Carbonylverbindungen, Alkene ohne terminale Methylengruppe (linear disubstituierte Alkene, cyclische Alkene, phenylsubstituierte Alkene) verschiedenartige Oxidationsprodukte in Abhängigkeit von den Substituenten, und konjugierte Diene α,β-ungesättigte Carbonylverbindungen sowie ungesättigte cyclische Äther. [Oxidation of Olefins with Mercuric Salts. *Synthesis* 1971, 527–536; 69 Zitate]

[Rd 462 –M]

Über Oxidation, Reduktion und Additionsreaktionen von Sulfenylhalogeniden referiert E. Kühle. Die in neuester Zeit rasch zunehmende Zahl von Veröffentlichungen auf diesem Gebiet beruht auf der technischen Zugänglichkeit von Trichlormethansulfenylchlorid und dessen Derivaten, außerdem auf der Synthese neuer Typen von Sulfenylhalogeniden. Additionspartner sind u. a. Mehrfachbindungen (C=C, C≡C, C=N, C≡N, C=O, C=S) sowie kleine Ringe (Oxirane, Thiirane). Es werden auch Additions-Eliminierungs-Reaktionen erfaßt, z. B. an Diazoverbindungen unter N₂-Abspaltung und an C=S- und P=S-Bindungen unter Alkylhalogenid-Abspaltung. Für die besprochenen Reaktionen werden präparative Beispiele angegeben. [One Hundred Years of Sulfenic Acid Chemistry. Oxidation, Reduction, and Addition Reactions of Sulfenyl Halides. *Synthesis* 1971, 563–586; 176 Zitate]

[Rd 463 –M]

Über aromatische Aminosäuren im Stoffwechsel höherer Pflanzen referiert H. Kindl. Der Stoffwechsel höherer Pflanzen ist durch eine große Zahl von Reaktionen und durch eine auffallende Spezifität hinsichtlich der Pflanzenart gekennzeichnet. Aromatische Aminosäuren und ihre Derivate gehen u. a. Kettenverlängerungen um ein C-Atom ein oder werden zu Benzoesäure-Derivaten, Phenolen und aliphatischen Verbindungen abgebaut. Die Hydroxylierungsreaktionen differieren erheblich von denen in Säugerge-

weben. Gattungs- oder Artspezifität zahlreicher Reaktionsfolgen sind so ausgeprägt, daß häufig chemisch-taxonomische Abgrenzungen in Ergänzung der morphologischen Befunde möglich werden. [Aromatische Aminosäuren im Stoffwechsel höherer Pflanzen. *Naturwissenschaften* 58, 554–563 (1971); 157 Zitate]

[Rd 459 –M]

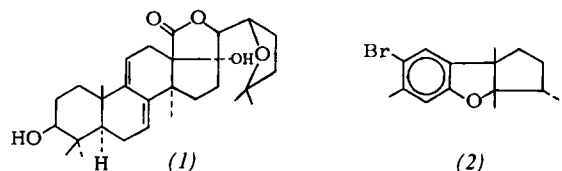
Das Vorkommen der Polychlorbiphenyle und ihre Bedeutung für die Umwelt behandelt in einer Übersicht R. Edwards. Die als Schädlingsbekämpfungsmittel verwendeten chlorierten Kohlenwasserstoffe und die Polychlorbiphenyle haben viele gemeinsame chemische Eigenschaften, jedoch sind die Polychlorbiphenyle thermisch und chemisch wesentlich stabiler. Sie finden seit ca. 1930 ausgedehnte technische Anwendung. Durch industrielle Abwässer gelangen sie in die Flüsse und das Meer. Mit dem Vorkommen in der Umwelt und mit der Toxikologie, besonders mit möglichen Langzeiteffekten, beschäftigt sich eine wachsende Zahl von Untersuchungen. Bei Analysen stört die große Ähnlichkeit mit einigen Schädlingsbekämpfungsmitteln. [The Polychlorbiphenyls, their Occurrence and Significance: A Review. *Chem. Ind. (London)* 1971, 1340–1348; 70 Zitate]

[Rd 460 –M]

Den UV-spektroskopischen Eigenschaften einfacher Verbindungen mit N—N- und N—O-Bindung ist eine Übersicht von J. Kuhn, W. Hug, R. Geiger und G. Wagnière gewidmet. Die elektronische Struktur von NO, Aminoxyl, Nitroso-methan, Azomethan, Trimethylaminoxid, Azomethan-N,N'-dioxid, NO₂, Nitromethan, Nitroäthylen und Methylnitrit wurde durch eine alle Valenzelektronen berücksichtigende SCF—CI-Berechnung nach dem CNDO-Verfahren ermittelt; dabei ergab sich im wesentlichen Übereinstimmung zwischen berechnetem und gemessenem Spektrum. Darüber hinaus ließen sich Aussagen besonders über Symmetrie und relative Energieniveaus nichtbindender Orbitale gewinnen. [Die elektronische Struktur einfacher stickstoff- und sauerstoffhaltiger Verbindungen. *Helv. Chim. Acta* 54, 2260–2277 (1971); 28 Zitate]

[Rd 457 –M]

Toxinen aus Meeresinvertebraten ist – unter Beschränkung auf Echinodermen und Mollusken – eine Übersicht von P. J. Scheuer gewidmet. Die Bearbeitung des Gebietes hat verstärkt vor etwa zehn Jahren eingesetzt; trotzdem ist die Kenntnis vom chemischen Aufbau der Meeresorganismen ungleich lückenhafter als unser Wissen von dem der terrestrischen Fauna und Flora. Die physiologisch aktiven Sub-



stanzen der Echinodermen sind vorwiegend Triterpenoidglykoside: Holothurine [Aglykone: Holothurinogenine, z. B. (1)] und Asterosaponine. Aktive Inhaltsstoffe der Mollusken sind vorzugsweise Sesquiterpene: Aplysine, z. B. (2), Komponenten der Verdauungsdrüse. [Toxins from Marine Invertebrates. *Naturwissenschaften* 58, 549 bis 554 (1971); 48 Zitate]

[Rd 458 –M]