

Trinitrobenzol ergab z. B. Trinitrotoluol (25°C, 1.5 Äquivalente  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 0.2 Äquivalente  $\text{FeSO}_4$ , 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<sup>[\*]</sup>

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<sup>[1]</sup>. – 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<sup>[2]</sup>.

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  $\Theta$  zwischen der C–H-Bindung und der z-Achse des  $\pi$ -Elektronensystems ermittelt werden<sup>[3]</sup>. 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<sup>[4]</sup>.

[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  $\text{S}_x\text{O}$ ,  $x = 2-7$ , 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. –  $\text{S}_2\text{O}$  kann durch Verbrennung von S in  $\text{O}_2$  bei niedrigem Druck, durch Reaktion zwischen S-Dampf und  $\text{SO}_2$  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  $\gamma$ -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:

