

Literatur über Borsulfole

- 1) A. Stock u. M. Blix, Ber. dtsch. chem. Ges. 34, 3039 [1901].
- 2) A. Stock u. O. Poppenberg, Ber. dtsch. chem. Ges. 34, 399 [1901].
- 3) E. Wiberg u. W. Sturm, „Über Derivate eines „Borsulfols“ $B_3H_5S_2$. I: Zur Kenntnis trimerer Halogenborsulfide [$B(X)S_3$].“ Z. Naturforsch. 8b, 529 [1953].
- 4) E. Wiberg u. W. Sturm, „Über Derivate eines „Borsulfols“ $B_3H_5S_2$. II: Zur Kenntnis einer trimeren Metathioborsäure [$B(SH)S_3$].“ Ebenda 8b, 530 [1953].
- 5) E. Wiberg u. W. Sturm, „Über Derivate eines „Borsulfols“ $B_3H_5S_2$. III: Zur Kenntnis eines Trimethoxy-borsulfols [$B(OR)S_3$] und Tri-dimethylamino-borsulfols [$B(NR_3)S_3$].“ Ebenda 8b, 689 [1953].
- 6) E. Wiberg u. W. Sturm, „Über Derivate eines „Borsulfols“ $B_3H_5S_2$. IV: Zur Kenntnis des Trimethoxy-borsulfols [$B(OR)S_3$].“ Ebenda 10b, 108 [1955].
- 7) E. Wiberg u. W. Sturm, „Über Derivate eines „Borsulfols“ $B_3H_5S_2$. V: Zur Kenntnis des Tris(dimethylamino)-borsulfols [$B(NR_3)S_3$].“ Ebenda 10b, 109 [1955].
- 8) E. Wiberg u. W. Sturm, „Über Derivate eines „Borsulfols“ $B_3H_5S_2$. VI: Zur Kenntnis des Tris(dimethylamino)-borsulfols [$B(NR_3)S_3$].“ Ebenda 10b, 111 [1955].
- 9) E. Wiberg u. W. Sturm, „Über Derivate eines „Borsulfols“ $B_3H_5S_2$. VII: Zur Kenntnis eines Triiod-borsulfols [BJS_3].“ Ebenda 10b, 112 [1955].
- 10) E. Wiberg u. W. Sturm, „Über Derivate eines „Borsulfols“ $B_3H_5S_2$. VIII: Zur Kenntnis eines Trimethyl-borsulfols [BRS_3].“ Ebenda 10b, 112 [1955].
- 11) E. Wiberg u. W. Sturm, „Über Derivate eines „Borsulfols“ $B_3H_5S_2$. IX: Zur Kenntnis eines Triphenyl-borsulfols [$BPhS_3$].“ Ebenda 10b, 113 [1955].
- 12) E. Wiberg u. W. Sturm, „Über Derivate eines „Borsulfols“ $B_3H_5S_2$. X: Zur Kenntnis eines dimeren und trimeren Metathioborsäure-äthylesters $BS(SC_2H_5)_n$.“ Ebenda 10b, 114 [1955].
- 13) W. Sturm, „Über Derivate eines Borsulfols“, Diplomarbeit, München 1955.
- 14) W. Sturm, „Zur Kenntnis des Borsulfols [BHS_3] und seiner Derivate“, Dissert., München 1955.
- 15) A. B. Burg u. R. I. Wagner, J. Amer. chem. Soc. 76, 3307 [1954].

Eintrag am 12. Juli 1955 [A 666]

Die Chemie der anorganischen Acylnitrate (ein Problem des Nitrylchlorids) und Acylperchlorate (ein Problem des Dichlorhexoxyds)

Von Prof. Dr. MARTIN SCHMEISSER*)

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

Ausgehend von systematischen Studien des Nitrylchlorids NO_2Cl wurde in der Reaktion von N_2O_5 mit Säureanhydriden bzw. Säurechloriden ein allgemeingültiges Verfahren zur Darstellung von Acylnitraten erkannt und damit die z. Tl. flüchtigen Verbindungen $CrO_2(NO_2)_2$, $VO(NO_3)_3$, $MoO_2(NO_3)_2$, $WO_2(NO_3)_2$, $SbO(NO_3)_3$, $Ti(NO_3)_4$ und $Sn(NO_3)_4$ hergestellt. Die Reaktionen der Acylnitrate wurden studiert und das Ergebnis zu Aussagen über die Synthesemöglichkeit der Acylnitrate einerseits und über die Chemie des Nitrylchlorids andererseits verwertet. — Während Cl_2O_7 mit Säureanhydriden bzw. Säurechloriden nicht zu Acylperchloraten umgesetzt werden konnte, konnten durch Einwirkung von Dichlorhexoxyd Cl_2O_6 auf die genannten Stoffklassen die ebenfalls z. Tl. flüchtigen Perchlorate $CrO_2(ClO_4)_2$, $VO(ClO_4)_3$, VO_2ClO_4 , $SnCl_2(ClO_4)_2$, $Sn(ClO_4)_4 \cdot 2Cl_2O_6$ ($-[ClO_2]_2[Sn(ClO_4)_4]$) erhalten werden. Die Bildungsreaktionen der Acylperchlorate bestätigten zusammen mit weiteren Umsetzungen des Cl_2O_6 dessen mögliche Reaktionsform „Chlorylperchlorat“ $ClO_2^+ClO_4^-$. — Eine weitere Reaktion zur Darstellung von Acylperchloraten war in der Umsetzung von Säurechloriden mit Silberperchlorat in organischen Lösungsmitteln gegeben (Darstellung von CH_3COClO_4 , $C_6H_5COClO_4$, $Si(ClO_4)_4 \cdot 2CH_3CN$). — Die gewonnenen Erkenntnisse konnten zu vergleichenden Betrachtungen über die Oxyde sowie über die Säurechloride des Stickstoffs und des Chlors herangezogen werden.

Nitrylchlorid NO_2Cl und Dichlorhexoxyd Cl_2O_6 scheinen zunächst nicht viel Verbindendes aufzuweisen, das ihre gemeinsame Nennung rechtfertigen würde. Erst im Verlaufe unserer Experimentalarbeiten entdeckten wir die in der Analogie von Acylnitraten und -perchloraten bestehenden Zusammenhänge. Diese erlaubten es schließlich, die Darstellung von Nitrylchlorid, von Acylnitraten und Acylperchloraten unter verallgemeinernden Gesichtspunkten zu betrachten und die Oxyde des Stickstoffs und Chlors, sowie die Säurehalogenide der Stickstoff- und Chlor-sauerstoffsäuren in die vergleichenden Betrachtungen einzubeziehen.

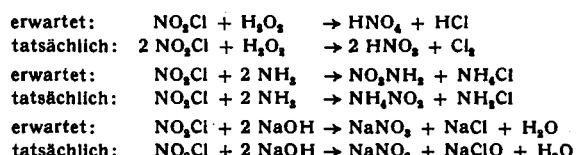
I. Acylnitrate

a) Zur Chemie des Nitrylchlorids NO_2Cl

Ausgangspunkt unserer Untersuchungen bildete das Nitrylchlorid: In Arbeiten, die R. Schwarz¹⁾ mit dem Verfasser während des zweiten Weltkriegs in Königsberg ausgeführt hatte, sollte die Darstellung einer Peroxysal-

*) Über Acylnitrate und -perchlorate II. Mittelung. Über die experimentellen Einzelheiten dieser Zusammenfassung aus den Diplom- und Dr.-Arbeiten von D. Lützow und L. Maier (München 1953, bzw. 1955) wird an anderer Stelle berichtet werden. Erweiterte Fassung eines im Ortsverband Nordbayern der Gesellschaft Deutscher Chemiker und der Chemischen Gesellschaft Erlangen am 23. Juni 1955 gehaltenen Vortrags.
1. Mittelung: M. Schmeißer u. D. Lützow, diese Ztschr. 66, 230 [1954].
1) R. Schwarz, Z. anorg. alg. Chem. 256, 3 [1948].

petersäure, für die D'Ans und Friedrich²⁾ auf Grund der Umsetzung von N_2O_5 mit wasserfreiem Wasserstoffperoxyd die Formel HNO_4 angenommen hatten, in Substanz — d. h. frei von Nebenprodukten — durch Perhydrolyse des Nitrylchlorids versucht werden. Diese Reaktion verlief allerdings ebensowenig planmäßig, wie die anschließende Ammonolyse und alkalische Hydrolyse. Aus der Gegenüberstellung von erwartetem und tatsächlichem Reaktionsverlauf



wurde seinerzeit der Schluß gezogen³⁾, daß dem Nitrylchlorid wegen des sich offenbarenden elektropositiven Charakters des Chlors die Reaktionsform eines Nitrosylhypochlorits — $NOClO$ — zuerkannt werden müsse.

Dieser Annahme wurde von Seel und Nográdi⁴⁾ sowie von Batey und Sisler⁵⁾ widersprochen. Seel stützte seine Ablehnung auf das Ausbleiben der von ihm zum Nachweis

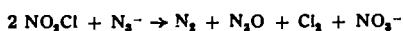
2) J. D'Ans u. W. Friedrich, ebenda 73, 325 [1911].

3) M. Schmeißer, ebenda 255, 33 [1947].

4) F. Seel u. J. Nográdi, ebenda 269, 188 [1952].

5) H. H. Batey u. H. H. Sisler, J. Amer. chem. Soc. 74, 3408 [1952].

des Nitrosyl-Ions aufgefundenen Azid-Reaktion⁹⁾): Zwar gab Nitrylchlorid mit Tetramethylammoniumazid so, wie es von einer Nitrosyl-Verbindung zu erwarten gewesen wäre, N_2 und N_2O ($NO^+ + N_3^- \rightarrow N_2 + N_2O$), aber als zweites Reaktionsprodukt wurde kein Hypochlorit erhalten, sondern es entstanden gemäß der Gleichung



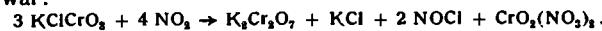
Chlor und Nitrat.

Die erhobenen Einwände waren für uns Anlaß, Darstellungs- und Reaktionsweisen des Nitrylchlorids einer weiteren intensiven experimentellen Bearbeitung zu unterziehen. Als erstes prüften wir noch einmal alle in der älteren Literatur angegebenen Darstellungsvorschriften für Nitrylchlorid nach. Dabei konzentrierte sich unser Interesse auf eine Angabe von *Heintze*⁷⁾, wonach sich NO_2Cl aus NO_3 und Kaliumchlorochromat ($KClCrO_3$) bilden sollte.

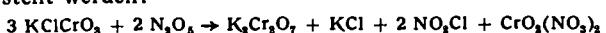
Eine Nacharbeit dieser Angabe zeigte⁸⁾, daß auf diese Weise kein Nitrylchlorid, wohl aber Nitrosylchlorid erhalten werden konnte. Daneben wurde überraschenderweise noch eine rotbraune, flüchtige, flüssige Substanz erhalten, die Chrom und Stickstoff, aber kein Chlor enthielt. Dieses Produkt schien uns eine nähere Betrachtung wert zu sein.

b) Darstellung von Acylnitrat

Das beim Überleiten von NO_3 über $KClCrO_3$ zwischen Zimmertemperatur und 180 °C entstandene Chlor-freie Produkt erwies sich als Chromylnitrat $CrO_2(NO_3)_2$, das offensichtlich nach folgender Gleichung entstanden war:



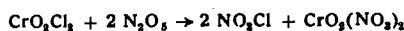
In übersichtlicherer Weise konnte diese neue Substanz, deren Existenz bereits *Ridley*⁹⁾ als Produkt der Umsetzung von Salpetersäure-Dämpfen mit CrO_3 vermutet hatte (es gelingt, wie wir zeigen konnten, auf diese Weise nicht, zum $CrO_2(NO_3)_2$ zu gelangen), aus $KClCrO_3$ und N_2O_5 dargestellt werden:



Nitrylchlorid konnte dabei nicht isoliert werden; es zerfiel bei der notwendigen Reaktionstemperatur – Zimmertemperatur bis 100 °C – bereits in NO_2 und Chlor.

Der Verlauf dieses Versuchs legte zwei Variationsmöglichkeiten nahe: die Einwirkung von N_2O_5 auf das dem Kaliumchlorochromat funktionell zugrundeliegende Chromylchlorid einerseits und das Chromsäureanhydrid CrO_3 andererseits.

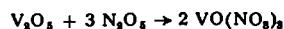
Die Versuche verliefen erfolgreich: Chromylchlorid konnte bereits ab -60 °C gemäß



zu Nitrylchlorid und Chromylnitrat umgesetzt werden (hierbei entstand, s. Abschn. I c, auch CrO_3); die bei weitem bequemste und eindeutigste Chromylnitrat-Darstellung wurde jedoch durch Aufkondensieren von N_2O_5 auf CrO_3 und anschließendes Stehenlassen zwischen -60 ° und -20 °C erzielt. Im Hochvakuum konnte bei +28 °C das Reaktionsprodukt von unumgesetztem CrO_3 abdestilliert werden.

Es lag nahe, diese Erkenntnisse zur Darstellung weiterer Acylnitrate auszunutzen. Als dem Chrom ähnliches Element bot sich das Vanadin an.

N_2O_5 konnte sowohl mit V_2O_5 , als auch mit $VOCl_3$ nach



⁹⁾ F. Seel u. J. Nögrádi, Z. anorg. allg. Chem. 264, 311 [1951].

⁷⁾ J. Heintze, J. prakt. Chem. [2] 4, 59 [1871].

⁸⁾ St. Elischer, Diplomarbeit München 1953.

¹⁰⁾ G. N. Ridley, Chem. News 128, 291 [1923].

zu schwach gelblich gefärbtem, bei 2 °C schmelzendem und bei 68–70 °C im Hochvakuum siedendem Vanadinoxytrinitrat $VO(NO_3)_3$ umgesetzt werden.

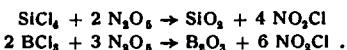
Ob weitere Elemente Acylnitrate bilden, wurde durchweg anhand der Reaktion des N_2O_5 mit den entspr. Säurechloriden geprüft, da gegebenenfalls entstehendes, leicht erkennbares Nitrylchlorid das Eintreten der Reaktion anzeigen: $X(O)Cl + N_2O_5 \rightarrow X(O)NO_3 + NO_2Cl$.

Molybdänoxychlorid lieferte in CCl_4 das feste, selbst bei Luft- und Feuchtigkeitsausschluß allmählich zerfallende Molybdänoxynitrat $MoO_3(NO_3)_2$; die Wolframchloride WCl_4 und WCl_6 ergaben – ebenfalls in Tetrachlorkohlenstoff – neben NO_2Cl ein festes gelbes Oxynitrat, das jedoch, bedingt durch die Schwierigkeit seiner Abtrennung von unumgesetzten Wolframchloriden, keine eindeutige Festlegung seiner Formel als zu erwartendes $WO_2(NO_3)_2$ erlaubte. Antimonpentachlorid $SbCl_5$ reagierte unter Bildung einer eigelben, festen – sich bereits innerhalb eines Tages zersetzen – Substanz der Zusammensetzung $SbO(NO_3)_3$.

Die Herstellung eines Titantetranitrats $Ti(NO_3)_4$ hatten bereits *Reihlen* und *Hake*¹⁰⁾ aus $TiCl_4$ und N_2O_5 bzw. N_2O_4 versucht; sie hatten jedoch – ebenso wie *Partington* und *Whynes*¹¹⁾ stets noch Chlor-haltige, gelbe, in ihrer Zusammensetzung z. T. stark wechselnde Substanzen erhalten. Wir konnten aus $TiCl_4$ und N_2O_5 in Tetrachlorkohlenstoff-Lösung ein farbloses, festes, bei 58,5 °C schmelzendes, absolut Chlor-freies Titantetranitrat $Ti(NO_3)_4$ isolieren, das oberhalb seines Schmelzpunkts im Hochvakuum in Form schöner, langer Kristallnadeln absublimiert werden konnte. Gegen 100 °C zersetzte es sich unter Bildung des festen, nicht mehr flüchtigen Titanoxynitrats $TiO(NO_3)_2$.

Aus Zinntetrachlorid konnte in gleicher Weise – allerdings nicht sublimierbares – Hydrolyse-empfindliches Zinntetranitrat $Sn(NO_3)_4$ hergestellt werden.

Besonders reizvoll erschien die Umsetzung des N_2O_5 mit Siliciumtetrachlorid, da in diesem Falle die Bildung eines Siliciumtetranitrats als eines mutmaßlich flüchtigen Körpers zu erwarten war. Dieses mußte ein Gegenstück zu dem aus $SiCl_4$ und Silberperchlorat erhältlichen Silicium-tetraperchlorat¹²⁾ sein. Das Entstehen eines Siliciumnitrats hatten schon *Schwarz* und *Gregor*¹³⁾ als Produkt der Einwirkung von konz. Salpetersäure auf das Siliciumsubchlorid $[SiCl]_x$ vermutet. Wir wurden allerdings beim $SiCl_4$, ebenso wie bei BCl_3 , insofern enttäuscht, als wohl primär ein $Si(NO_3)_4$ entstanden sein möchte – denn NO_2Cl konnte als Nebenprodukt der Reaktion gewonnen werden – dieses zersetzte sich aber sofort unter Bildung von SiO_2 (bzw. B_2O_3 (vgl. Abschnitt Id 2)), so daß sich summarisch folgender Verlauf ergab:



Der hinsichtlich der Nitrylchlorid-Bildung glatte Verlauf der Reaktion – $SiCl_4$ und N_2O_5 reagierten bereits bei -70 °C miteinander – ermutigte uns, die Darstellungsmöglichkeit eines Nitrylbromids NO_2Br aus $SiBr_4$ und N_2O_5 zu untersuchen: es wurde jedoch ein Gemisch von NO_2 und Brom erhalten.

Als Vertreter ausgesprochener Nichtmetallsäure-chloride wurden die Schwefelchloride SO_2Cl_2 , $SOCl_2$ und SCl_2 herangezogen. Überraschenderweise reagierte Sulfurylchlorid überhaupt nicht mit N_2O_5 . Die Bildung eines „Sulfurylnitrats“ war in diesem Falle sowieso nicht

¹⁰⁾ H. Reihlen u. A. Hake, Liebigs Ann. Chem. 452, 47 [1927].

¹¹⁾ J. R. Partington u. A. L. Whynes, J. chem. Soc. [London] 1949, 3137.

¹²⁾ H. H. Hüdepohl, Dissert. München 1954.

¹³⁾ R. Schwarz u. U. Gregor, Z. anorg. allg. Chem. 241, 20 [1939].

erwartet worden; vielmehr hätte auf Grund der Elektronegativitäten der beteiligten Elemente ein Nitrylpolysulfat, z.B. $(NO_2)_2S_2O_7$ ¹⁴⁾ entstehen sollen.

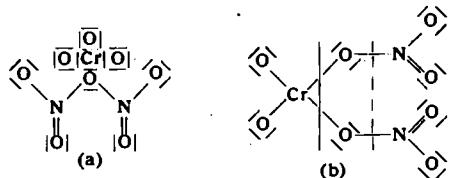
Thionylchlorid reagierte mit N_2O_5 bei $-78^{\circ}C$ zu SO_2 und NO_2Cl : $SOCl_2 + N_2O_5 \rightarrow SO_2 + 2 NO_2Cl$.

Sekundär setzten sich SO_2 und N_2O_5 , wie von *Berl*¹⁵⁾ beschrieben, zu Dinitrosyl-disulfat $(NO_2)_2S_2O_7$ um; SO_2 und NO_2Cl ergaben gemäß einer von *Seel*¹⁶⁾ studierten Reaktion nach längerer Einwirkungsdauer $(NO_2)_2S_2O_7$, SO_2Cl_2 und $NOCl$.

Besonders stürmisch ging die Umsetzung von SCl_2 mit N_2O_5 vor sich; NO_2Cl konnte eindeutig als Reaktionsprodukt festgestellt werden, nebenher verliefen aber Redox-Reaktionen, die schließlich als stabile Endprodukte N_2O_4 und $(NO_2)_2S_2O_7$ – neben NO_2Cl – entstehen ließen.

c) Strukturfragen, Eigenschaften und charakteristische Reaktionen der Acylnitrate

Die für das „Chromylnitrat“ ermittelte analytische Zusammensetzung ließ sich auch mit anderen Formulierungen, als der hier bisher gewählten, vereinbaren. Einerseits konnte sich das CrO_3 als Substanz mit einer Elektronenlücke an eines der freien Elektronenpaare des Sauerstoffs im N_2O_5 zu einem Addukt $CrO_3 \cdot N_2O_5$ anlagern (a), zum anderen war die in Formel (b) wiedergegebene Anordnung möglich, die nun erlaubte, die Substanz wahlweise als „Chromylnitrat“ (ausgezogene Linie in Formel b) oder „Nitrylchromat“ (gestrichelte Linie) aufzufassen:



Auf Grund der Ähnlichkeit mit dem Chromylchlorid und analog zur Formulierung der Verbindungen zwischen N_2O_5 und SO_3 ¹⁴⁾ als Nitryl(poly)sulfate wurde der Form b als „Chromylnitrat“ der Vorzug gegeben. Es wird nachfolgend über eine Reaktion berichtet werden, die als eine ebenso gültige Reaktionsform das „Nitrylchromat“ fordert.

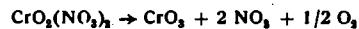
Gegen die Annahme eines Adduktes nach (a) sprach u.a. der Vergleich mit Vanadinoxynitrinitrat. Diese Verbindung zeigte in Tetrachlorkohlenstoff ebenso wie das Chromylnitrat das der Formel $VO(NO_3)_3$ zukommende Molekulargewicht. Lage im Falle des $VO(NO_3)_3$, eine Additionsverbindung zwischen V_2O_5 und N_2O_5 vor, so hätte der Zusammensetzung $V_2O_5 \cdot 3 N_2O_5$ gemäß das doppelte Molekulargewicht gefunden werden müssen.

Die wichtigsten Eigenschaften der Acylnitrate wurden vor allem an den besonders charakteristischen Verbindungen $CrO_2(NO_3)_2$ und $VO(NO_3)_3$ studiert: Beide erwiesen sich als heftige Oxydations- und Nitrierungsmittel; mit den meisten organischen Lösungsmitteln reagierten sie unter Feuererscheinung, in Tetrachlorkohlenstoff lösten sie sich unverändert, so daß die angeführten Molekulargewichtsbestimmungen möglich waren. Toluol wurde in Tetrachlorkohlenstoff-Lösung nach primärer Bildung einer Additionsverbindung, wie sie z.B. von *Etara*¹⁷⁾ beim Zusammenkommen von Toluol und CrO_2Cl_2 in Form der bei der Spaltung mit Wasser Benzaldehyd ergebenden Verbindung $C_6H_5CH_3 \cdot 2 CrO_2Cl_2$ erhalten worden war, zu Nitrobenzaldehyd oxydiert und gleichzeitig nitriert.

¹⁴⁾ H. Lehmann, Z. anorg. allg. Chem. 264, 120 [1951]. D. R. Goddard, E. D. Hughes u. C. K. Ingold, J. chem. Soc. [London] 1950, 2559.
¹⁵⁾ E. Berl, Z. anorg. allg. Chem. 23, 2250 [1910].
¹⁶⁾ F. Seel, J. Nögrádi u. R. Posse, ebenda 269, 197 [1952].
¹⁷⁾ M. Etara, Ann. Chim. Phys. [5] 22, 225 [1881].

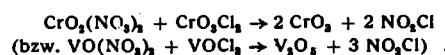
Unter Feuchtigkeitsausschluß waren $CrO_2(NO_3)_2$ und $VO(NO_3)_3$ längere Zeit beständig; Einwirkung von Licht führte – auch bei Abwesenheit von Feuchtigkeit – unter Abscheidung von Festprodukten zu ähnlichen Zersetzungsscheinungen, wie sie bei der Lichteinwirkung auf Chromylchlorid beobachtet werden.

Die thermische Zersetzung führte im Falle des $CrO_2(NO_3)_2$ bei $120^{\circ}C$ zu NO_2 und Sauerstoff. Die Sauerstoff-Menge war etwas größer als nach der Zersetzungsgleichung



zu fordern war; dies konnte darauf zurückgeführt werden, daß sich statt des CrO_3 ein etwas Sauerstoff-ärmeres Oxyd der Zusammensetzung Cr_6O_{15} (bzw. Cr_6O_8) gebildet hatte.

Interessant war die Reaktion des Chromylnitrats (analoges gilt für Vanadin-oxy-trinitrat) mit Chromylchlorid: Bei Zimmertemperatur ergaben sie im Verlaufe einiger Stunden glatt CrO_3 und NO_2Cl :

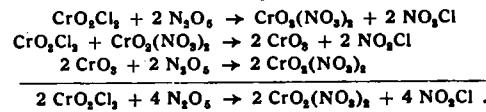


Diese Reaktion konnte zunächst dazu herangezogen werden, die Annahme der Reaktionsform „Nitrylchromat“ für die normalerweise als Chromylnitrat bezeichnete Verbindung zu stützen, da dadurch der festgestellte Reaktionsablauf zwanglos zu erklären war:

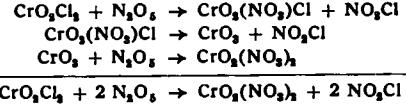


darüberhinaus konnte die Tatsache, daß die Reaktion nur langsam vor sich ging, zu Aussagen über den mutmaßlichen Verlauf der Reaktion zwischen CrO_2Cl_2 und N_2O_5 – wobei in zunächst nicht recht erklärbarer Weise CrO_3 entstanden war – genutzt werden.

Der Deutung, daß CrO_2Cl_2 und N_2O_5 zunächst unter Bildung von $CrO_2(NO_3)_2$ zu reagieren vermochten, daß dieses sich dann mit CrO_2Cl_2 zu CrO_3 umsetzte, welches seinerseits endgültig mit N_2O_5 $CrO_2(NO_3)_2$ lieferte, stand allerdings die Langsamkeit der zweiten Stufe entgegen:

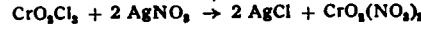


Die experimentellen Beobachtungen konnten auch mit der Annahme eines instabilen Chromyl-nitrat-chlorids in Einklang gebracht werden (wobei allerdings über die zwingende Notwendigkeit des spontanen Zerfalls dieses Zwischenprodukts keine Aussagen gemacht werden konnten):



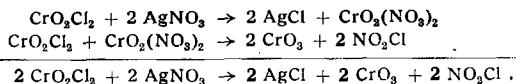
Durch sinngemäßes Anwenden dieser beiden Deutungsversuche bestand die Möglichkeit, das Fehlschlagen verschiedener weiterer Versuche zur Darstellung von Acylnitrat zu erklären:

Chromylchlorid sollte mit Silbernitrat nach der Gleichung

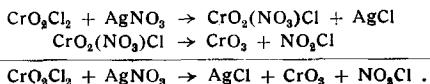


umgesetzt werden. Statt des mit Sicherheit erwarteten Acylnitrats wurde aber CrO_3 – neben NO_2Cl – erhalten. Dieser Verlauf konnte nun entweder so gedeutet werden, daß $AgNO_3$ und CrO_2Cl_2 an der Oberfläche der Silbernitrat-Kristalle zu $CrO_2(NO_3)_2$ reagiert hatten und daß die entstandenen – zwangsläufig geringen – Mengen mit dem

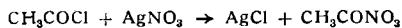
im großen Überschuß vorhandenen CrO_2Cl_2 zu CrO_3 und NO_2Cl hatten weiterreagieren können, so daß sich folgender Gesamtverlauf ergab:



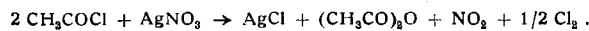
Oder aber es war unter Ausbildung des leicht zerfallenden Zwischenprodukts $\text{CrO}_2(\text{NO}_3)\text{Cl}$ Reaktion zu NO_2Cl und CrO_3 eingetreten:



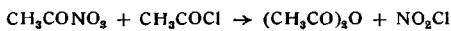
Die Darstellung eines Acetylinitratis hatte Armstrong¹⁸⁾ bereits 1873 versucht, indem er Silbernitrat auf Acetylchlorid einwirken ließ. Statt des erwarteten Acetylinitratis



hatte er jedoch neben Silberchlorid Essigsäureanhydrid, NO_2 und Chlor (die letztgenannten als Zerfallsprodukte des wohl nicht genügend sorgsam behandelten Nitrylchlorids) erhalten:



Die Deutung des damals unerwarteten Reaktionsverlaufs ist nun durch Übertragung der bei der Reaktion von Chromylchlorid mit Chromylnitrat gewonnenen Erkenntnisse glatt möglich. Sicherlich hatte sich primär Acetylinitrat gebildet, dieses konnte sich aber sofort mit weiterem Acetylchlorid zu Essigsäureanhydrid umsetzen. Diels¹⁹⁾ hat die letztgenannte Reaktion als solche bereits studiert, dabei aber nicht, wie nach der Gleichung



zu erwarten war, NO_2Cl , sondern ebenfalls — zwanglos erkläbar durch das Fehlen schonender Temperaturbedingungen — NO_2 und Chlor erhalten.

Armstrong nahm als möglich an, daß — in Umkehr der vorstehenden Gleichung — aus Nitrylchlorid und Säureanhydrid Acetylchlorid und Acetylinitrat gebildet werden könne (diese „Annahme“ ist als „Tatsache“ in die Lehrbuchliteratur eingegangen). Wir überzeugten uns durch eigens angestellte Experimente davon, daß weder Essigsäure noch Chromsäureanhydrid mit Nitrylchlorid eine Reaktion in diesem Sinne einging.

d) Über die Darstellungsmöglichkeiten von Acetylinitraten

Diese Erkenntnisse erlauben nun allgemeingültige Aussagen über die zu Acetylinitraten führenden Wege, bzw. exakte Begründungen für negativ verlaufende Versuche.

1. Säureanhydrid + $\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow$ Acetylinitrat: In besonders eindeutiger Reaktion verläuft die Umsetzung von N_2O_5 mit Säureanhydriden. Auf diese Weise hatte bereits Pictet²⁰⁾ Acetylinitrat darstellen können, während uns so die Darstellung des Chromyl- und des Vanadinoxytrinitrats gelungen war.

2. Säurechlorid + $\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow$ Acetylinitrat + NO_2Cl : Die Einwirkung von N_2O_5 auf Säurechloride konnte zur Darstellung von $\text{CrO}_2(\text{NO}_3)_2$, $\text{VO}(\text{NO}_3)_3$, $\text{MoO}_2(\text{NO}_3)_2$, $\text{WO}_2(\text{NO}_3)_2$, $\text{SbO}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Ti}(\text{NO}_3)_4$, $\text{Sn}(\text{NO}_3)_4$ und CH_3CONO_3 herangezogen werden. (Für Acetylinitrat wurde — abweichend von den Angaben Pictets — ein K_p 29 °C/70 mm (Pictet: 22 °C/70 mm) gefunden; der F_p lag bei -62 °C.)

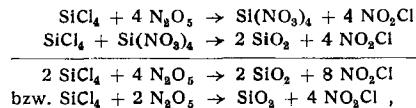
¹⁸⁾ H. E. Armstrong, J. chem. Soc. [London] 26, 686 [1873].

¹⁹⁾ O. Diels u. H. Okada, Ber. dtsch. chem. Ges. 44, 3336 [1911].

²⁰⁾ A. Pictet, Ber. dtsch. chem. Ges. 40, 1163 [1907].

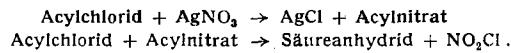
Daß als Endprodukte der Reaktion von SiCl_4 , BCl_3 und SOCl_2 mit N_2O_5 keine Acetylinitrate, sondern die entspr. Oxyde entstanden waren, konnte durch sofortigen Zerfall der wahrscheinlich primär entstandenen Acetylinitrate in Oxyd und N_2O_5 erklärt werden.

Unwahrscheinlicher war es, sekundäre Umsetzung etwa primär gebildeten Acetylinitraten mit weiterem Acetylchlorid, etwa folgendem Ablauf entsprechend, anzunehmen:

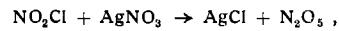


da bei der stets gefundenen Langsamkeit der Umsetzung von Acetylinitrat mit Acetylchlorid das Acetylinitrat zumindest eine so lange Lebensdauer hätte haben müssen, daß bei entspr. Versuchsführung kleine Mengen davon isoliert werden könnten. Dies war aber trotz aller Bemühungen nicht der Fall gewesen.

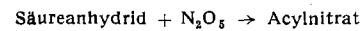
3. Acetylchlorid + $\text{AgNO}_3 \rightarrow \text{AgCl} +$ Acetylinitrat: Nur bedingt konnte dieser Weg als brauchbar angesehen werden, da wegen der nur an der Oberfläche der Silbernitrat-Kristalle vor sich gehenden Reaktion dem entstehenden Acetylinitrat sofort Gelegenheit zur Umsetzung mit weiterem Acetylchlorid unter Entstehen von Säureanhydrid und NO_2Cl gegeben war.



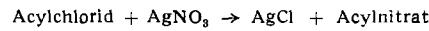
Nur durch Sekundärreaktion war unter veränderten Bedingungen letztlich eine Bildung von Acetylinitraten insoweit möglich, als NO_2Cl und AgNO_3 bei etwa 30 °C zu AgCl und N_2O_5 zu reagieren vermochten:



und das so entstandene N_2O_5 mit dem Säureanhydrid Acetylinitrat ergeben konnte:



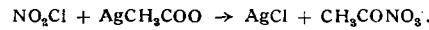
Summarisch war also die Reaktion



prinzipiell möglich, aber für die praktische Anwendung nicht recht geeignet.

4. Die von Armstrong¹⁸⁾ stammende Angabe, wonach die Einwirkung von NO_2Cl auf Säureanhydride zu Acetylinitraten (neben Acetylchloriden) führen sollte, konnte experimentell am Beispiel des $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ und des CrO_3 widerlegt werden.

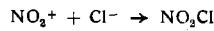
Nitrylchlorid vermochte dagegen mit Silberacetat zu „Nitrylacetat“ (=Acetylinitrat) zu reagieren²¹⁾:



e) Neue Erkenntnisse über Bildungsweisen und Reaktionen des Nitrylchlorids

Während es noch zu Beginn unserer Arbeiten nicht einfach schien, bequem größere Mengen Nitrylchlorid zu erhalten, wurden wir im Verlaufe der Untersuchungen überrascht durch die Vielfalt der Wege, auf denen wir nun diese Verbindung erhielten. Diese Vielfalt erlaubte uns, die Gewinnungsmethoden in ein System zu bringen:

Nitrylchlorid bildet sich jedesmal dann, wenn eine „Nitryl“-Verbindung (der Begriff ist im weitesten Sinne gefaßt; er umschließt auch das „Nitrylnitrat“ NO_2NO_3 ($=\text{N}_2\text{O}_5$), das „Nitrylhydroxyd“ ($=\text{HNO}_3$) und das „Nitrylchromat“ ($=\text{CrO}_2(\text{NO}_3)_2$)) mit einem Säurechlorid (einschließlich des „Säurechlorids des Wassers“, des Chlorwasserstoffs) zusammentritt:



²¹⁾ W. Linke, Dissert. München 1955.

Sämtliche in Tabelle 1 angegebenen Beispiele stellen (mit einer für die Reaktion von HNO_3 mit CrO_2Cl_2 geltenden Einschränkung) irreversible Vorgänge dar.

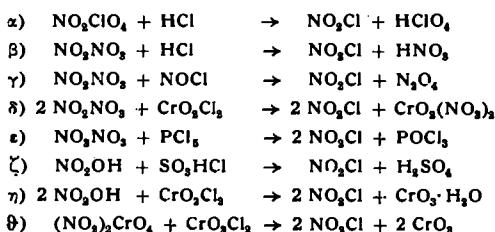


Tabelle 1. Darstellungs- und Bildungsreaktionen des Nitrylchlorids

zu α): Der Verlauf der Umsetzung wurde ermittelt, indem flüssiger, wasserfreier Chlorwasserstoff bei -90 bis -100°C auf das eindeutig die Nitryl-Gruppe in ionisierter Form enthaltende Nitrylperchlorat NO_2ClO_4 zur Einwirkung kam. Die Reaktion war quantitativ.

zu β): Ebenfalls bei Temperaturen von -90 bis -100°C reagierten N_2O_5 und HCl quantitativ miteinander zu NO_2Cl und Salpetersäure.

zu γ): Der glatte Verlauf entsprechend obiger Gleichung wurde von Pammer²²⁾ festgestellt und damit eine Angabe von Freiling, Johnston u. R. A. Ogg jr.²³⁾ bestätigt. Diese Autoren hatten die Reaktion sogar zur Darstellung des Nitrylchlorids herangezogen; in einer vorherigen — vorläufigen — Mitteilung²⁴⁾ hatten sie jedoch den umgekehrten Verlauf ($\text{N}_2\text{O}_4 + \text{NO}_2\text{Cl} \rightarrow \text{NOCl} + \text{N}_2\text{O}_5$) angenommen.

zu δ): Die ausführlich in der vorliegenden Arbeit beschriebene Reaktion ist als Musterbeispiel aller geschilderten Umsetzungen zwischen N_2O_5 und Acylchloriden (z. B. VOCl_3 , TiCl_4 , SnCl_4), die zur Bildung von Acylnitrat geführt haben, verwendet worden. Streng genommen gehört die unter γ) beschriebene Umsetzung — insofern als das N_2O_4 auch als Nitrosyl-nitrat bezeichnet werden kann — ebenfalls hierher.

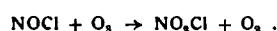
zu ϵ): Von den vorgenannten Reaktionen unterscheidet sich ϵ), nach der Schmeißer²⁵⁾ Nitrylchlorid hatte herstellen können, dadurch, daß aus dem Acylchlorid nicht das entspr. Acylnitrat gebildet wurde. Versuche, POCl_3 mit N_2O_5 zu einem Phosphoroxynitrat umzusetzen, waren eindeutig erfolglos.

zu ζ): Nach diesem Verfahren — das auch heute noch als das geeignete zur bequemen Darstellung beliebiger Mengen an Nitrylchlorid anzusehen ist — hat Dachlauer²⁶⁾ erstmals größere Mengen NO_2Cl in kontinuierlichem Strom darstellen können. Für Laboratoriumszwecke ist das Verfahren wegen der größeren Reinheitsanforderungen etwas modifiziert worden^{4, 8)}.

zu η): Die Reaktion war in der Hoffnung in Angriff genommen worden, die Anwendung des N_2O_5 bei der Darstellung des Chromylnitrats umgehen und es durch die noch einfacher zu handhabende Salpetersäure ersetzen zu können. Die experimentell festgestellte Bildung von NO_2Cl und „Chromsäure“ zwang aber zur Formulierung gemäß der angegebenen Gleichung. Daß der Vorgang — wahrscheinlich über primäre Hydrolyse des Nitrylchlorids — auch in umgekehrter Richtung verlaufen konnte, wurde experimentell dadurch erwiesen, daß Nitrylchlorid mit CrO_3 , dem eine geringe Menge Wasser zugegeben war, umgesetzt wurde; in diesem Falle war teilweise Reaktion zu Chromylechlorid und Salpetersäure festzustellen.

zu θ): Der Verlauf der Umsetzung von Chromylnitrat mit Chromylechlorid schließlich war — wie in Abschnitt Ic ausgeführt — der Anlaß, der Verbindung $\text{CrO}_3(\text{NO}_3)_2$ auch die mögliche Reaktionsform als Nitrylhromat zuzuerkennen.

Naturgemäß war in das gegebene Darstellungsschema nicht jenes Verfahren einzurordnen, nach dem Schumacher²⁷⁾ erstmals exakt und eindeutig Nitrylchlorid hatte darstellen und seine Eigenschaften studieren können: die Umsetzung von Nitrosylchlorid mit Ozon gemäß:



²²⁾ E. Pammer, Diplomarbeit München 1955, unveröffentl.

²³⁾ E. C. Freiling, H. S. Johnston u. R. A. Ogg jr., J. chem. Physics 20, 327 [1952].

²⁴⁾ R. A. Ogg jr. u. M. K. Wilson, J. chem. Physics 18, 900 [1950].

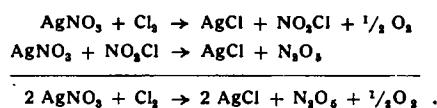
²⁵⁾ K. Dachlauer, DRP. 509 405 d. I.G. Farbenindustrie v. 30. 8. 1929 (Chem. Zbl. 1930, II, 3832).

²⁶⁾ H.-J. Schumacher u. G. Sprenger, Z. anorg. allg. Chem. 182, 139 [1929].

Dem Studium der Möglichkeit, NO_2 mit Chlor zum Nitrylchlorid umzusetzen, haben wir vergeblich erhebliche Mühe geopfert.

Während — wie erwähnt, mit der verständlichen Ausnahme der Reaktion η) — keine der in Tabelle 1 aufgeführten Reaktionen in umgekehrter Richtung abzulaufen vermochte, das Nitrylchlorid sich also als ein verhältnismäßig wenig reaktionsfreudiger Stoff erwies, konnten eine Reihe Umsetzungen unter Ausnutzung der großen Bildungstendenz des Silberchlorids erwirkt werden.

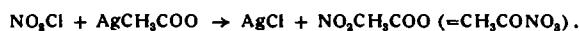
aa) Als Deutung der bekannten Darstellungsmöglichkeit von N_2O_5 durch Reaktion von Silbernitrat mit Chlor hatten Odet und Vignon²⁷⁾ — ohne daß ihnen der experimentelle Beweis ihrer Annahme möglich gewesen war — folgenden Verlauf angenommen:



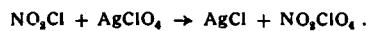
Die Realisierung der ersten Stufe war bereits früher von uns vergeblich versucht worden⁸⁾; dagegen ging die zweite Umsetzung, wie in Abschnitt I d 3 mitgeteilt wurde, bei 30°C glatt vonstatten:



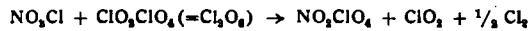
bb) Auch Silberacetat (s. I d 4) reagiert mit NO_2Cl :



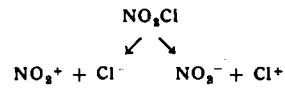
cc) Durch 5-stündige Einwirkung von Nitrylchlorid auf Silberperchlorat wurde Nitrylperchlorat erhalten:



Gleichermaßen wurde NO_2ClO_4 erhalten, wenn Nitrylchlorid in eine Lösung von Cl_2O_8 in CCl_4 bei -5° eingeleitet wurde (s. unten). Unter Berücksichtigung der nebenher gefundenen Produkte (Chlordioxyd und Chlor) konnte als Reaktionsgleichung aufgestellt werden:



Die Gesamtheit der Bildungsreaktionen und der unter aa) bis cc) geschilderten Umsetzungen des Nitrylchlorids ließ sich, wie ausdrücklich bemerkt sei, ohne die Annahme eines „Nitrosylhypochlorits“ erklären. Wir erhalten diese Vorstellung, die lediglich zur ersten Deutung des unerwarteten Verlaufs der Ammonolyse und alkalischen Hydrolyse des Nitrylchlorids geschaffen wurden war, nicht mehr aufrecht, sondern betrachten — in Übereinstimmung mit Seel⁴⁾ — alle Reaktionen des Nitrylchlorids als vereinbar mit dem Bestehen zweier — je nach der Art des Reaktionspartners — verschiedener Dissoziationsmöglichkeiten:



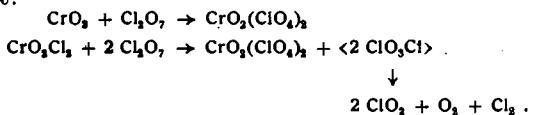
II. Acylperchlorate

Die an den Acylnitrat gewonnenen Erkenntnisse ließen die Untersuchung sinnvoll erscheinen, wie weit andere Nichtmetalloxyde als N_2O_5 in der Lage waren, mit Säure-anhydriden oder -chloriden unter Bildung von entspr. Acyl-Verbindungen zu reagieren.

Unsere Wahl fiel auf das Dichlorheptoxyd, Cl_2O_7 , von dem wir annehmen konnten, daß es sich beispielsweise mit CrO_3 ,

²⁷⁾ Odet u. Vignon, C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 69, 1142 [1869].

bzw. CrO_3Cl_2 nach folgenden Gleichungen umsetzte und damit Chromylperchlorat, d. h. einen Vertreter der Acylperchlorate lieferte:



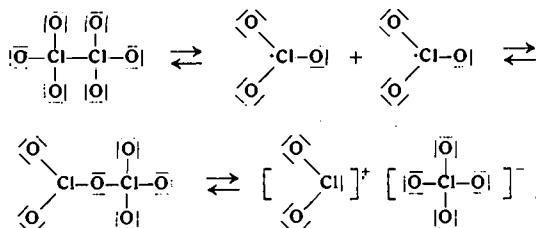
Beide Versuche verliefen eindeutig negativ; Cl_2O_6 reagierte mit keiner der beiden Verbindungen. Wir glauben, die Erklärung in der Strukturverschiedenheit der Oxyde N_2O_5 und Cl_2O_6 sehen zu dürfen: Das Distickstoffpentoxyd ist auf Grund seiner Elektronenverteilung, besonders seiner N-O-Doppelbindungen weit eher als das Dichlorheptooxyd in der Lage, in polarisierter Form, nämlich als „Nitryl-nitrat“ $\text{NO}_2^+ + \text{NO}_3^-$ aufzutreten. Für das Dichlorheptooxyd besteht kaum eine Neigung zur Reaktionsform „Chloryl-perchlorat“ $\text{ClO}_2^+ + \text{ClO}_4^-$:



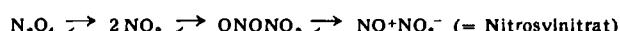
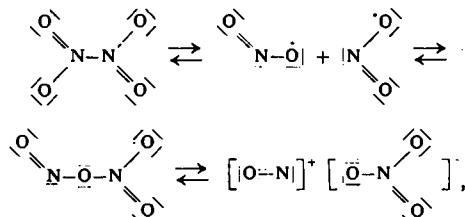
Anders lagen die Verhältnisse beim Dichlorhexoxyd Cl_2O_6 .

a) Studien zur Kenntnis des Dichlorhexoxyds

Eine Betrachtung der Reaktionsformen des Cl_2O_6 zeigt, daß von diesem zum Unterschied von Cl_2O_5 eine wesentlich gesteigerte Reaktionsbereitschaft zu erwarten war



Für die Gültigkeit des aufgestellten Schemas konnte der Vergleich mit den von *Seel, Nogradi und Breit*²⁰⁾ für das Distickstofftetroxyd diskutierten Reaktionsformen herangezogen werden:



Unter anderen Aspekten hatten wir die experimentelle Bearbeitung des Verhaltens von Dichlorhexoxyd bereits vor einiger Zeit in Angriff genommen und waren im Laufe dieser Untersuchungen zur festen Überzeugung gekommen, daß Dichlorhexoxyd geeigneten Partnern gegenüber als „Chloryl-perchlorat“ $\text{ClO}_2^+ + \text{ClO}_4^-$ in Reaktion treten mußte.

Inzwischen hatten auch *Lehmann und Krüger*²⁰⁾ auf Grund des Verhaltens des Cl_2O_6 dem SO_3 gegenüber sowie bei der Hydrolyse, die Reaktionsform „Chloryl-perchlorat“ angenommen.

Beispielsweise hatten wir als Reaktion, in der sich die Chloryl-Komponente des Cl_2O_6 zeigte, die Umsetzung von wasserfreiem

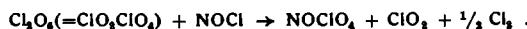
²⁰⁾ F. Seel, J. Nogradi u. H. Breit, Z. anorg. allg. Chem. 269, 102 [1952].

²⁰⁾ H. A. Lehmann u. S. Krüger, ebenda 274, 141 [1953].

Fluorwasserstoff mit Cl_2O_6 vorgenommen. In einer Apparatur aus Platin bildeten sich bei 6 °C Chlorylfluorid und Perchlorsäure gemäß:



In Tetrachlorkohlenstoff setzte sich Nitrosylchlorid bereits bei -20 °C mit Cl_2O_6 zu Nitrosylperchlorat um:



Nebenher entstand als Zerfallsprodukt des nicht beständigen Primärprodukts ClO_3Cl (= Cl_2O_5) ein Gemisch von Chlordioxyd und Chlor.

Als dritte prinzipiell gleichartige Reaktion kann die unter 1 e bereits erwähnte Reaktion zwischen Cl_2O_6 und NO_3Cl angeführt werden:

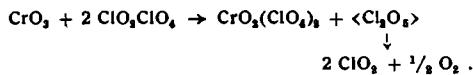


An der Darstellungsmöglichkeit der Acylperchlorate NOClO_4 und NO_3ClO_4 aus Acylchloriden und Cl_2O_6 hatte sich – neben der Beweiskraft dieser Reaktionen bezüglich des Chlorylperchlorat-Charakters des Cl_2O_6 – gezeigt, daß es lohnend war, die Klasse der Acylperchlorate durch entspr. Umsetzungen mit Cl_2O_6 zu erschließen.

Das benötigte Dichlorhexoxyd wurde nach *Schumacher* und *Stieger*²⁰⁾ aus mit CO_2 verd. ClO_2 und Ozon in einer schliff- und hahnlosen Apparatur dargestellt. Eine geringe Modifizierung des Verfahrens erlaubte die Herstellung von jeweils etwa 10 g der Verbindung.

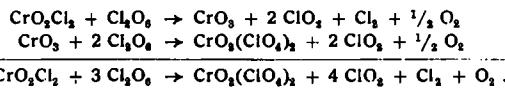
b) Darstellung von Acylperchloraten mit Hilfe von Cl_2O_6

Als erstes Säureanhydrid wurde das Chromsäureanhydrid CrO_3 mit Cl_2O_6 umgesetzt. Die beiden Komponenten reagierten bei +6 °C in einigen Stunden zu Chlordioxyd, Sauerstoff und einer roten, bei 36 °C im Hochvakuum siedenden Flüssigkeit, die analytisch als Chromylperchlorat $\text{CrO}_2(\text{ClO}_4)_2$ erkannt werden konnte. Der Fp wurde zu -1 °C gefunden.



Nach *Lehmann* und *Krüger*²⁰⁾ sollte Cl_2O_5 im Augenblick seiner Entstehung in Cl_2O_6 und ClO_2 disproportionieren. Eigene Beobachtungen sprachen aber für das Entstehen von ClO_2 und O_2 im Sinne obiger Formulierung.

Mit einem Überschuß von Dichlorhexoxyd konnte beim Schmelzpunkt des Cl_2O_6 (+3,5 °C) auch aus Chromylchlorid das Chromylperchlorat gebildet werden. Als Nebenprodukt entstand CrO_3 . Wenn Cl_2O_5 im Unterschuß vorhanden war, bildete CrO_3 das einzige Chrom-haltige Reaktionsprodukt. Wie bei der Umsetzung von CrO_2Cl_2 mit N_2O_5 reagierten CrO_2Cl_2 und Cl_2O_6 offensichtlich über CrO_3 als Zwischenprodukt:

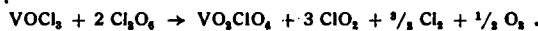


Zur Gewinnung eines Vanadin-oxy-triperchlorats (der Name „Vanadyl-perchlorat“ wurde nicht gewählt, weil Nomenklatur-Unklarheiten auf dem Gebiet der Vanadyl-Verbindungen leicht zu Verwechslungen Anlaß geben könnten) wurden 10 g (!) Cl_2O_6 – geringere Mengen lieferten keine befriedigenden Resultate – mit 3 g V_2O_5 bei der Temperatur flüssiger Luft zusammengegeben und das Gemisch dann auf 5 °C gebracht. Unter Entwicklung von ClO_2 und Sauerstoff entstand eine goldgelbe Flüssigkeit, die im Hochvakuum bei 33,5 °C überging und bei 21–22 °C zu goldgelben Kristallen erstarrte. Nach der Analyse erwies sie sich als Vanadin-oxy-triperchlorat $\text{VO}(\text{ClO}_4)_3$, entstanden nach der Gleichung:



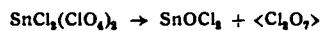
²⁰⁾ H.-J. Schumacher u. G. Stieger, ebenda 184, 272 [1929].

Vanadinoxyltrichlorid VOCl_3 reagierte explosionsartig mit Cl_2O_6 . Die Heftigkeit der Reaktion konnte durch Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel gemildert werden. Bei 5 °C entstand ein hellrotes, nicht destillierbares, hygroskopisches, festes Produkt, dessen Analyse etwa auf ein Perchlorat der Formel VO_2ClO_4 schließen ließ:



Daß kein Gemisch von $\text{VO}(\text{ClO}_4)_3$ mit V_2O_5 vorlag, konnte dadurch bewiesen werden, daß aus dem Reaktionsprodukt keine flüchtige Substanz abdestilliert werden konnte.

Cl_2O_6 reagierte mit einer überschüssigen Menge an Zinnpentachlorid bereits bei dessen Schmelzpunkt (-33°C) unter Bildung eines gelbweißen, uneinheitlichen Festproduktes, das bei $40-50^\circ\text{C}$ unter Rotfärbung schmolz. Aus der Schmelze konnte im Hochvakuum bei $< 50^\circ\text{C}$ ein rotes Öl abdestilliert werden, das über Nacht zu roten Kristallen der Zusammensetzung $\text{SnCl}_3(\text{ClO}_4)_3$ erstarrte. Bei 60°C zersetzte sich diese Verbindung; beim Versuch, sie zur Molekulargewichtsbestimmung in CCl_4 zu lösen, zersetzte sie sich gemäß

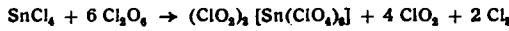


zu Zinnoxychlorid.

Bei einem umgekehrten Mengenverhältnis von Cl_2O_6 und SnCl_4 entstanden ebenfalls bei -30°C rote, Chloridfreie, außerordentlich hydrolyse-empfindliche Kristalle der Zusammensetzung



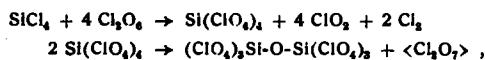
Die ungewöhnliche Zusammensetzung dieser nach:



entstandenen Substanz hat ihre Parallelie in den Hexachloro-Komplexen des Zinns einerseits und in dem vor kurzem von Wiberg und Michaud²¹⁾ dargestellten Azid-Komplex $\text{Na}_3[\text{Sn}(\text{N}_3)_6]$ andererseits. Eine exakte Entscheidung, ob der Komplex a) oder das Addukt b) vorlag, war noch nicht möglich.

Unklare, noch weitere Bearbeitung erfordernde Verhältnisse wurden bei der Einwirkung von Titanetetrachlorid mit Cl_2O_2 gefunden.

Bei der Reaktion von Siliciumtetrachlorid mit Cl_2O_6 , war eine eindeutige Bildung des Siliciumtetraprochlorats $\text{Si}(\text{ClO}_4)_4$ erwartet worden. Tatsächlich wurde als Produkt einer bei Zimmertemperatur ablaufenden Umsetzung neben ClO_2 und Chlor ein explosives Festprodukt erhalten, das Chlor-frei, Silicium- und Perchlorat-haltig war, aber nicht den erwarteten Perchlorat-Gehalt zeigte. Offensichtlich war primär $\text{Si}(\text{ClO}_4)_4$ entstanden, dieses neigte aber nach dem Schema:

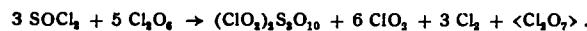
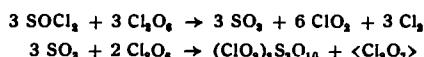


zur spontanen Abspaltung von Cl_3O_7 unter Ausbildung von -Si-O-Si-Bindungen, so daß schließlich SiO_2 gebildet wurde.

Während Sulfurylchlorid mit Cl_2O_6 genau so wenig reagierte, wie mit N_2O_5 , setzte sich Thionylchlorid mit Cl_2O_6 explosionsartig um.

Eine gemäßigte Reaktion konnte bei -25 °C in Tetrachlorkohlenstoff-Lösung herbeigeführt werden. Sie lieferte

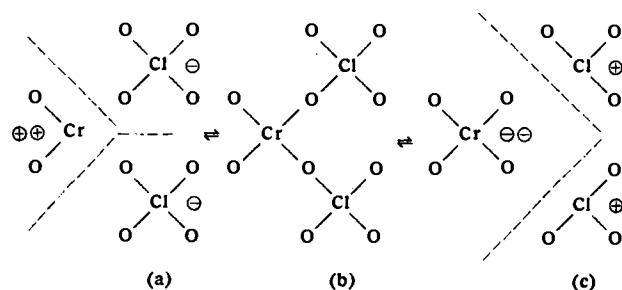
über primäre Oxydation des SOCl_2 zu SO_3 , das auch aus SO_3 und Cl_2O_2 darstellbare²⁹⁾ Dichloryltrisulfat ($\text{ClO}_2\text{S}_2\text{O}_6$):



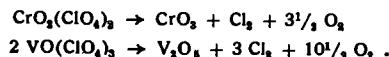
Zu den gleichen Endprodukten führte die Reaktion von SCl_2 mit Cl_2O_6 .

c) Eigenschaften und Reaktionen der nach b) erhaltenen Acylperchlorate

Für die Aufstellung von wahrscheinlichen Strukturformeln des Chromylperchlorats konnten die unter Ic für das Chromylnitrat getroffenen Feststellungen herangezogen werden. Eine reine Anlagerungsverbindung war in diesem Falle noch weniger wahrscheinlich; vielmehr konnte das Verhalten (unter Einbeziehung der nachfolgend noch mitzuteilenden Reaktionen) mit den aus der nur Atombindungen enthaltenden Form (b) abgeleiteten Reaktionsformen „Chromylperchlorat“ (a) und „Di-perchlorylchromat“ (c) in Einklang gebracht werden:

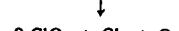
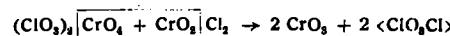


$\text{CrO}_3(\text{ClO}_4)_2$ und $\text{VO}(\text{ClO}_4)_3$, deren Eigenschaften wiederum besonders eingehend studiert wurden, brachten organische Lösungsmittel zur Entflammung; in Tetrachlorkohlenstoff waren beide Substanzen unzersetzt löslich, so daß ihr — als monomer bestätigtes — Molekulargewicht bestimmt werden konnte. Im Dunkeln, möglichst bei Kühlung mit Trockeneis, waren beide Produkte monate lang unverändert haltbar. Bei Zimmertemperatur trat, besonders im Licht, im Laufe von Tagen Zersetzung unter Abscheidung dunklerer Substanzen ein; bisweilen verlief der Zerfall explosionsartig. Die thermische Zersetzung ging bei beiden Acylperchloraten ab etwa 80 °C besonders heftig vor sich. Wenn es gelang, hierbei eine vorzeitige Explosion zu vermeiden, wurden als Reaktionsprodukte CrO_3 (bzw. V_2O_5), Chlor und Sauerstoff, jedoch keine Chloroxyde erhalten.

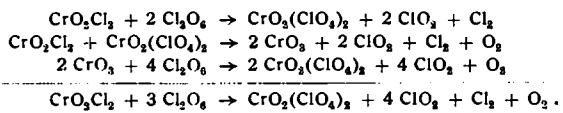


Die Reaktion von $\text{CrO}_2(\text{ClO}_4)_2$ mit CrO_3Cl_2 vollzog sich bei Zimmertemperatur im Verlaufe von etwa 12 h zu 80 % unter Bildung von CrO_3 (bzw. Cr_3O_8 , das durch Wechselwirkung des CrO_3 mit ClO_2 entstanden sein mußte), ClO_2 , Chlor und Sauerstoff.

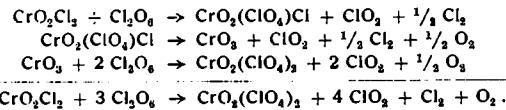
Analog zur Chemie der Acylnitrate, dürfte die Zweckmäßigkeit $\text{CrO}_2(\text{ClO}_4)_2$ hierbei als „Perchloryl-chromat“ zu formulieren, gegeben sein:



In weiterer Fortführung der Analogiebeziehungen konnten für die Reaktion von CrO_2Cl_2 mit Cl_2O_6 folgende Intermediärreaktionen unter Ausnutzung der obigen Reaktionsweise angenommen werden:

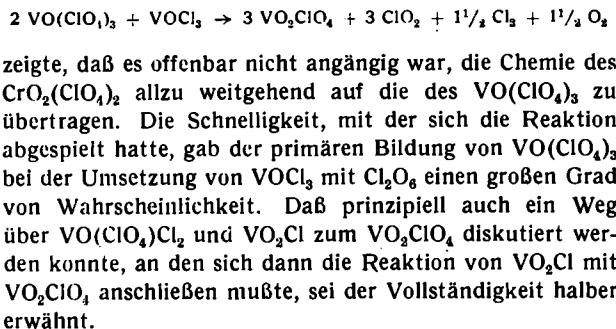


Diesem Weg stand als gleichermaßen diskutierbar die Reaktion über ein spontan zerfallendes $\text{CrO}_2(\text{ClO}_4)\text{Cl}$ zur Seite:



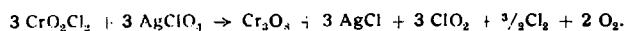
In besonderer Weise verlief die Reaktion Acylperchlorat/Acylchlorid im Falle der Vanadin-Verbindungen: Bereits wenig oberhalb von -180°C setzte schlagartig Bildung von ClO_2 , Chlor und Sauerstoff, sowie einer Festsubstanz ein, die als VO_2ClO_4 identifiziert wurde, als das gleiche Produkt also, das bei der Einwirkung von Cl_2O_6 auf VOCl_3 gebildet worden war.

Dieser Verlauf



d) Darstellung von Acylperchloraten mit Hilfe von AgClO_4

Die an der Umsetzung von Chromylchlorid mit Silbernitrat gewonnenen Erkenntnisse ließen bezüglich der Reaktion von CrO_2Cl_2 mit Silberperchlorat erwarten, daß sich dabei CrO_3 statt des Chromylperchlorates bildete. Tatsächlich wurde auch ein entsprechender Reaktionsverlauf bei Zimmertemperatur festgestellt – mit der von ähnlichen Reaktionen bekannten Einschränkung, daß statt des CrO_3 das Sauerstoff-ärmere Cr_3O_8 entstand:



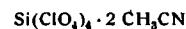
Abweichend von den Umsetzungen des Silbernitrats mit Acylchloriden legte es die charakteristische Löslichkeit des Silberperchlorats in organischen Lösungsmitteln nahe, die Vorzüge des Arbeitsens im homogenen Milieu durch entspr. Umsetzungen auszunutzen¹²⁾. Eine Reihe von Lösungsmitteln, wie z. B. Tetrachlorkohlenstoff, reagierte allerdings mit dem Silberperchlorat; andererseits wurde Aether, in dem sich etwa 1,5% AgClO_4 zu lösen vermochten, von einem Teil der Acylchloride, besonders von Chromylchlorid angegriffen.

Besonders verlockend schien wegen der Besonderheit des dabei zu erwartenden Reaktionsprodukts das Studium der Umsetzung von Siliciumtetrachlorid mit AgClO_4 in Aether-Lösung. Beim Zusammengießen aetherischer Lösungen der beiden Substanzen im Molverhältnis 1:4 wurde quantitative Bildung von AgCl festgestellt. Das nach der Gleichung

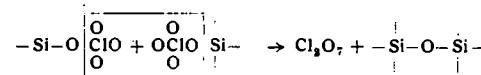


zu erwartende Siliciumtetraperchlorat konnte zwischen -78° bis -40°C nicht restlos vom Aether befreit werden; oberhalb -40°C trat – äußerlich erkennbar – Reaktion mit dem Aether unter Bildung destillierbarer flüchtiger, höchst explosiver organischer Perchlorate ein. Diese wurden in gleicher Weise bei der Umsetzung von TiCl_4 mit AgClO_4 in Aether erhalten. Die Anwesenheit des $\text{Si}(\text{ClO}_4)_4$ in den unterhalb -40°C gehaltenen Aether-Lösungen konnte durch Umsetzung mit Magnesiumdiäthyl nachgewiesen werden. Neben $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ entstand dabei Siliciumtetraethyl.

Statt Aether konnte auch Acetonitril als Reaktionsmilieu herangezogen werden, es erwies sich dabei als zweckmäßiger, vom SiBr_4 statt vom SiCl_4 auszugehen. In quantitativer Reaktion setzten sich die Reaktionspartner zu einem als weiße Festsubstanz ausfallenden Produkt um, das die Zusammensetzung



hatte. Dieses gab allmählich Cl_2O_7 ab, d. h. es fand Zersetzung unter Ausbildung von -Si-O-Si-bindungen statt:



Nach 30 h Stehen im Hochvakuum bei Zimmertemperatur betrug das Verhältnis von Si: ClO_4 nur noch 1:3,2 statt 1:4. Versuche, das reine $\text{Si}(\text{ClO}_4)_4$, von dem wir vermuteten, daß es flüchtig sein müsse, durch Abbau des Acetonitril-Adduktes darzustellen, verliefen negativ. Ebenso erfolglos waren Versuche, SiCl_4 bzw. SiBr_4 ohne Lösungsmittel mit AgClO_4 zur Reaktion zu bringen.

Die Explosivität der Verbindung war, auch in kleinsten Mengen, außerordentlich groß, so daß wir es für angebracht halten, nachhaltigst davor zu warnen!

Verschiedene andere Säurechloride ergaben in Aether-Lösung quantitative AgCl -Bildung mit AgClO_4 : BCl_3 , GeCl_4 , SnCl_4 , TiCl_4 , PCl_3 , S_2Cl_2 , SOCl_2 , SO_2Cl_2 , AlCl_3 , CH_3COCl und $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$. Eine Isolierung der dabei – zumindest primär – gebildeten Acylperchlorate war bisher nur im Falle des $\text{CH}_3\text{COCIO}_4$ ²²⁾ und des $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCIO}_4$ möglich. POCl_3 und $(\text{PNCl}_2)_3$ setzten sich überhaupt nicht um. Der Reaktion verschiedener Acylhalogenide in Acetonitril stand deren Reaktionsvermögen mit dem Lösungsmittel entgegen. Die Umsetzung von SiBr_4 mit AgClO_4 in CH_3CN konnte also als glücklicher Sonderfall angesehen werden.

e) Allgemeines über die Darstellung von Acylperchloraten

Der Zusammenfassung von Darstellungsmöglichkeiten der Acylnitrate (I d) kann nun diejenige der Acylperchlorate gegenübergestellt werden.

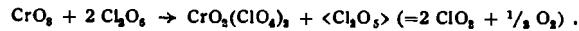
1. Säureanhhydride + $\text{Cl}_2\text{O}_6 \rightarrow$ Acylperchlorate + $<\text{Cl}_2\text{O}_5>$: Säureanhhydride und Cl_2O_6 vermochten im Falle des CrO_3 und V_2O_6 zu Acylperchloraten und ClO_2 , Chlor und Sauerstoff zu reagieren.
2. Säurechloride + $\text{Cl}_2\text{O}_6 \rightarrow$ Acylperchlorate + $<\text{ClO}_2\text{Cl}>$: Auf diese Weise konnten NOCl zu NOClO_4 (s. II a), NO_2Cl zu NO_2ClO_4 (s. II a), CrO_2Cl_2 zu $\text{CrO}_2(\text{ClO}_4)_2$, VOCl_3 zu VO_2ClO_4 , sowie SnCl_4 zu $\text{SnCl}_2(\text{ClO}_4)_2$ und $\text{Sn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2 \text{Cl}_2\text{O}_6$ (bzw. $(\text{ClO}_2)_2[\text{Sn}(\text{ClO}_4)_2]$) umgesetzt werden, während TiCl_4 keine definierten Produkte und SiCl_4 über $\text{Si}(\text{ClO}_4)_4$ schließlich SiO_2 und Cl_2O_7 ergab.

²²⁾ Auf die Existenz eines $\text{CH}_3\text{COCIO}_4$ haben Seel u. Bauer (Z. Naturforschung 2b, 397 [1947]) aus Umsetzungen von $\text{CH}_3\text{CO}[Sb\text{Cl}_4]$ mit $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{ClO}_4$ in flüssigem SO_2 geschlossen.

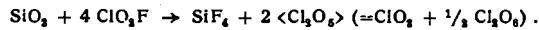
3. Säurechloride + $\text{AgClO}_4 \rightarrow$ Acylperchlorate + AgCl : Ohne Lösungsmittel konnten nach diesem Schema nur NOClO_4^{ss} aus NOCl und NO_2ClO_4 aus NO_2Cl (Ie cc, bzw. IIa) erhalten werden. In Aether-Lösung reagierte SiCl_4 zu nicht in Substanz isolierbarem $\text{Si}(\text{ClO}_4)_4$; in Lösung von CH_3CN entstand $\text{Si}(\text{ClO}_4)_4 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$. Zahlreiche Acylchloride gaben in Aether-Lösung quantitative AgCl -Bildung (II d), die Isolierung von Acylperchloraten gelang dabei nur im Falle des $\text{CH}_3\text{COClO}_4$ und $\text{C}_6\text{H}_5\text{COClO}_4$.

III. Vergleich der Oxyde und Säurechloride des Stickstoffs und Chlors

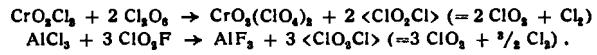
Bei der Reaktion von Säureanhydriden mit Cl_2O_6 war gleichmäßig das Entstehen eines Oxyds Cl_2O_5 – des Anhydrids der Chlorsäure – zu erwarten gewesen. Dessen Existenz hatten Lehmann und Krüger³³) in Form des SO_3 -Addukts $\text{Cl}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{SO}_3$ ($= (\text{ClO}_3)_2\text{S}_3\text{O}_{10}$) als Produkt der Umsetzung von KClO_3 mit SO_3 bereits diskutiert. Bei der Reaktion von CrO_3 mit Cl_2O_6 , die bei $+6^\circ\text{C}$ vor sich ging, hatten wir allerdings kein Cl_2O_5 , sondern nur dessen Zerfallsprodukte ClO_3 und O_2 fassen können:



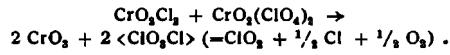
Als Produkt der bei -10°C ablaufenden Reaktion von ClO_3F mit SiO_2 hatte Ebenhöch³⁴⁾ dagegen Cl_2O_5 und ClO_3 als Zerfallsprodukte des primär anzunehmenden Cl_2O_5 nachweisen können:



Die Formulierung der Einwirkung von Cl_2O_6 auf Säurechloride forderte primär die Annahme eines „Chlorylchlorids“ ClO_3Cl ($= \text{Cl}_2\text{O}_5$), des Säurechlorids der Chlorsäure. Als entspr. Produkt sowohl der bei $+6^\circ\text{C}$ verlaufenden Umsetzung von CrO_2Cl_2 mit Cl_2O_6 , als auch der bei -10°C vor sich gehenden Reaktion von ClO_3F mit AlCl_3 ³⁴⁾ wurde aber in beiden Fällen ein Gemisch von ClO_3 und Chlor erhalten:



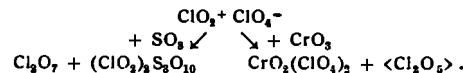
Ein drittes Chloroxyd schließlich, das „Perchlorylchlorid“ ClO_3Cl ($= \text{Cl}_2\text{O}_5$) war in den für die Umsetzung von Acylperchloraten mit Acylchloriden aufzustellenden Gleichungen anzunehmen. Tatsächlich wurde aber, z. B. im Falle der entspr. Chromyl-Verbindungen, ClO_3 , Chlor und Sauerstoff erhalten:



(Die Frage, ob evtl. bei entsprechenden Temperaturbedingungen auch ein Zerfall nach: $2 \text{ClO}_3\text{Cl} \rightarrow \text{Cl}_2\text{O}_6 + \text{Cl}_2$ eintreten kann, bedarf ebenso noch der experimentellen Klärung, wie das Studium der Reaktion von ClO_3F mit einem geeigneten Chlorid.)

Wenn somit auch die Versuche, weitere, als die bisher bekannten Chlor-Sauerstoff-Verbindungen zu erschließen, nicht zum erhofften Ziele geführt hatten, so war es doch durch die vorliegenden Untersuchungen möglich gewesen, klare experimentelle Beweise für das Bestehen der Reaktionsform „Chlorylperchlorat“ des Cl_2O_6 zu erbringen. Je nach der Art des Partners konnte das Cl_2O_6 überwiegend seinen „Chloryl“- bzw. „Perchloryl-Charakter“ offenbaren; dies zeigt sich besonders deutlich am Vergleich des Verlaufs der Reaktion zwischen Cl_2O_6 und den in der relativen Acidität unterschiedlichen Säureanhydriden SO_3 und CrO_3 , wobei im einen Falle eine ausgesprochene Chloryl-Ver-

bindung (neben Cl_2O_7) und im anderen ein Perchloryl (neben „ Cl_2O_6 “) entstand:



Die Gegenüberstellung der analogen Stickstoff- und Chlorsäure-chloride (den letztgenannten sind noch die jeweils entspr. stabilen Fluoride zur Seite gestellt) (Tabelle 2)

N-Säure-halogenide	Cl-Säure-halogenide			
+ 5 + 3	NO_2Cl NOCl	+ 7 + 5	ClO_3Cl ClO_2Cl	ClO_3F ClO_2F

Tabelle 2.

kann herangezogen werden, um die charakteristischen Unterschiede aufzuzeigen, die zwischen der vom N_2O_5 ausgehenden Acylnitrat- und der vom Cl_2O_6 ausgehenden Acylperchloryl-Darstellung bestehen:

Bei der Reaktion von N_2O_5 mit Säurechloriden entstand wegen der beim Nitryl- und Nitrat-stickstoff gleichen Oxydationsstufe (+5) das dieser Stufe entsprechende stabile Chlorid NO_2Cl , während bei der Umsetzung mit Cl_2O_6 , bzw. ClO_2ClO_4 , dessen beide Chlor-Atome in unterschiedlichen Oxydationsstufen vorliegen (+5, +7), das der niederen Stufe entsprechende instabile Chlorid ClO_2Cl (bzw. das Germisch seiner Zersetzungspunkte) gebildet wurde.

Die vergleichende Betrachtung der Säurechloride des Stickstoffs und Chlors kann schließlich durch eine tabellarische Einordnung der Oxyde der genannten Elemente hinsichtlich ihrer korrespondierenden Oxydationsstufen, ihrer Dissoziationsmöglichkeiten und Spaltprodukte erweitert werden. Tabelle 3 zeigt, ohne daß besondere Erläuterungen dazu nötig wären, den hohen Grad der formalen Übereinstimmung beider Körperklassen.

Stickstoff-Oxyde			Chlor-Oxyde		
Formel	Ionen-Form	Spaltung	Formel	Ionen-Form	Spaltung
N_2O_5	$\text{NO}_2 + \text{NO}_3^-$		Cl_2O_7	$(\text{ClO}_3 + \text{ClO}_4^-)$	
N_2O_4	$\text{NO}^+ + \text{NO}_3^-$	2NO_2	Cl_2O_6	$\text{ClO}_3 + \text{ClO}_4^-$	2ClO_3
N_2O_3		$\text{NO} + \text{NO}_2$	(Cl_2O_5)		$\text{ClO}_3 + \text{ClO}_3$ (bzw. $\frac{1}{2} \text{Cl}_2\text{O}_6$)
NO			ClO_3		

Tabelle 3.

Die Untersuchungen stellten wegen der Notwendigkeit, weitgehend in schliff- und hahnlosen Ganzglasapparaturen zu arbeiten, vor allem aber wegen der oft erheblichen Explosivität der bearbeiteten Verbindungen hohe Anforderungen an das experimentelle Können und die Geduld der Mitarbeiter. Ihnen gilt mein Dank für den unermüdlichen Eifer bei der bisherigen Arbeit und der Weiterführung.

Prof. Dr. E. Wiberg, dem Direktor des Instituts, danke ich für weitestgehende Förderung unserer Arbeiten, Prof. Dr. F. Seel für wertvolle Diskussionen, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für großzügige Bereitstellung von Mitteln.

³³⁾ R. Perrot, C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 201, 275 [1935].

³⁴⁾ F. Ebenhöch, Dissert. München 1954.

Eingeg. am 11. Juli 1955 [A 664]