

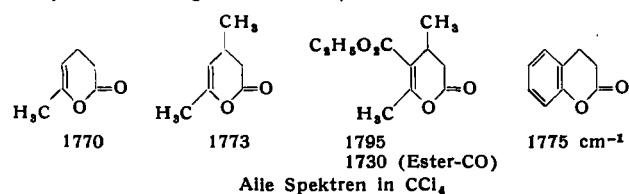
Infrarot-Absorption ungesättigter δ-Lactone

Von Doz. Dr. F. KORTE, Dr. K. H. BÜCHEL
und Dipl.-Chem. KL. GÖHRING

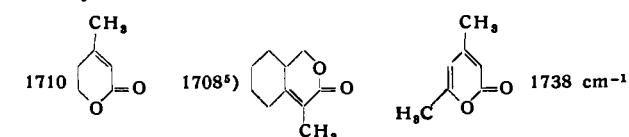
Chemisches Institut der Universität Bonn

Die Carbonyl-Frequenz für γ-Lactone liegt nach bisherigen Messungen im Infrarot zwischen 1760 und 1780 cm⁻¹, für δ-Lactone sowie analoge offenkettige Ester zwischen 1735 und 1750 cm⁻¹¹⁾. Bei ungesättigten, offenkettigen Enolestern ($-\text{C}=\text{C}-\text{O}-\text{C}=\text{C}-$) verursacht die Doppelbindung eine Verschiebung der C=O-Frequenzlage zu höheren Frequenzen²⁾. Auch am Nepeta-lacton (I) wurde dieser Effekt beobachtet³⁾.

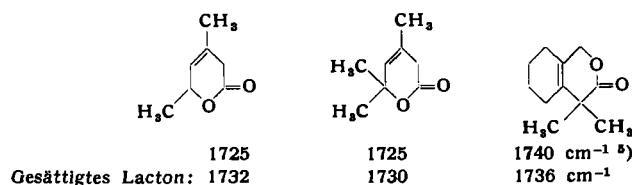
Im Zusammenhang mit Arbeiten über die α-Hydroxy-alkylenlacton-Umlagerung fanden wir, daß die C=O-Absorption von γ,δ-ungesättigten δ-Lactonen im Gegensatz zu der von gesättigten, sowie α,β-, oder β,γ-ungesättigten δ-Lactonen so weit zu höheren Frequenzen hin verschoben sein kann, daß das Vorhandensein von γ-Lactonen vorgetäuscht wird⁴⁾.



Die Carbonyl-Frequenz α,β-ungesättigter δ-Lactone liegt um 1710 cm⁻¹, α,β-γ,δ-doppelt ungesättigte Lactone wie z. B. 4,6-Dimethylcumarin absorbieren bei 1738 cm⁻¹.



Die Carbonyl-Frequenz β,γ-ungesättigter Lactone liegt zwischen 1725 und 1740 cm⁻¹, die entsprechenden gesättigten Lactone absorbieren in der gleichen Gegend.



Eine Doppelbindung in α,β-Stellung bedingt also bei δ-Lactonen eine Verschiebung der C=O-Absorption zu kleineren Frequenzen, eine β,γ-Doppelbindung hat keinen nennenswerten Einfluß, während eine γ,δ-Doppelbindung die Carbonyl-Absorption nach höheren Frequenzen verschiebt. Über ähnliche Beobachtungen an ungesättigten γ-Lactonen haben W. Brügel und Mitarbeiter⁵⁾ berichtet.

Eingegangen am 25. Juni 1959 [Z 799]

¹⁾ L. J. Bellamy: Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution. Verlag D. Steinkopff, Darmstadt 1955, S. 144; R. N. Jones u. C. Sandorfy in A. Weissberger: Technique of Organic Chemistry Bd. IX, Chemical Applications of Spectroscopy. Interscience Publishers Inc., New York 1956, S. 455. — ²⁾ R. N. Jones u. C. Sandorfy in A. Weissberger: Technique of Organic Chemistry, Bd. IX, Chemical Applications of Spectroscopy. Interscience Publishers Inc., New York 1956, S. 483. — ³⁾ J. Meinwald, J. Amer. chem. Soc. 76, 4571 [1954]. — ⁴⁾ Die Spektren wurden mit dem IR-Spektrophotometer Perkin-Elmer, Modell 21, gemessen. — ⁵⁾ F. Korte, J. Faibe u. A. Zschocke, Tetrahedron 6, 201 [1959]. — ⁶⁾ Diese Ztschr. 68, 440 [1956].

Über das Difluor-diazin

Von Prof. Dr. M. SCHMEISSER
und Dipl.-Chem. P. SARTORI

Inst. für Anorganische Chemie und Elektrochemie der T. H. Aachen

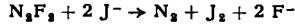
Bei der Elektrolyse von geschmolzenem Ammoniumhydrogenfluorid (0,03–0,04 A/cm²) oder einer 5–10-proz. Lösung von Ammoniumfluorid in flüssigem, wasserfreiem HF (0,0075–0,015 A/cm²) entsteht neben NF₃ farbloses, beständiges Difluordiazin, FN=NF. Zur präparativen Darstellung ist die Schmelzelektrolyse am günstigsten. Nebenher entstand hochexplosives NH₃F, das durch Überleiten über MnO₂ gefahrlos zerstört werden konnte.

Die Trennung des NF₃ und N₂F₂ gelang durch fraktionierte Destillation der mit flüssiger Luft kondensierten Gase im Hoch-

vakuum. N₂F₂ destilliert unter 1 mm Hg aus einem mit flüssigem O₂ gekühlten Bad in ein mit flüssigem Stickstoff gekühltes Bad. Derart kann N₂F₂ erst im Vakuum der Quecksilberpumpe destilliert werden.

Die Formel FN=NF ist in Einklang mit dem IR-Absorptionspektrum. Difluordiazin tritt in zwei isomeren cis-trans-Formen auf, die durch Destillation getrennt werden können. Die eine Form, Fp = 187 °C, erstarrt in flüssigem Stickstoff in eisblumenartigen Kristallen. Die zweite Form bleibt auch in flüssigem Stickstoff dick ölig.

N₂F₂ ist gegen saure und alkalische Hydrolyse vollkommen beständig, wird aber von saurer KJ-Lösung sofort unter Jod-Ausscheidung und Freisetzung der äquivalenten Stickstoffmenge zerstellt.



Neben der Zersetzung der Substanz mit Alkalimetall liefert diese Reaktion eine weitere Analysenmöglichkeit. Beide Methoden führen zu gleichen Werten. Eine durch Zersetzung von N₂F entstandene Verbindung N₂F₂ hat bereits Haller¹⁾ beschrieben, doch gab er andere physikalische Daten an.

Eingegangen am 15. Juli 1959 [Z 804]

¹⁾ J. F. Haller, Dissert. Cornell-University (USA) 1942.

Über die Bromnitrate Br(NO₃)₃ und BrNO₃

Von Prof. Dr. M. SCHMEISSER
und Dipl.-Chem. L. TAGLINGER

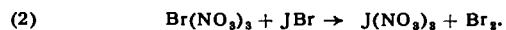
Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie der T. H. Aachen

Im Anschluß an Untersuchungen über Chlornitrat¹⁾ und Jodnitrate²⁾ konnte durch Umsetzen von BrF₃ mit N₂O₅ in CFCl₃ ein Bromtrinitrat Br(NO₃)₃ dargestellt werden:

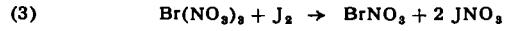


Hierzu wurde eine Lösung bzw. Suspension von ca. 3 g BrF₃ in CFCl₃ mit einem geringen Überschuß von feingepulvertem N₂O₅ bei -30 °C umgesetzt. Nach einigen Stunden konnte das CFCl₃ und das gebildete NO₂F bei -78 °C im Hochvakuum abdestilliert werden, überschüssiges N₂O₅ wurde durch Absublimieren bei -40 °C entfernt. Zurück blieb eine schwach gelb gefärbte Festsubstanz, die in ihrer analytischen Zusammensetzung genau der Formel Br(NO₃)₃ entsprach. Thermische Zersetzung lieferte Br₂, NO₂ und O₂ im Verhältnis 1:3:3. Br(NO₃)₃ ist eine weiße bis schwach gelbe Substanz, die sich bei etwa 0 °C zu zersetzen beginnt, bei +48 °C unter Zersetzung schmilzt und sich in CFCl₃ und CCl₄ mit schwach gelber Farbe löst. Mit anderen organischen Lösungsmitteln, wie CHCl₃ oder Benzol, reagiert es heftig unter Bromierung und Nitrierung.

Die Umsetzung von Br(NO₃)₃ mit JBr in CFCl₃ bei -30 °C führt nach Gleichung (2) zu J(NO₃)₃.



Dagegen entsteht mit J₂ bei -50 °C in CFCl₃ nach Gleichung (3) Bromnitrat.



Dieses kann nicht vom Lösungsmittel getrennt werden. Es geht mit CFCl₃ bei -80 °C im Hochvakuum über und bildet eine gelbe Lösung. Das BrNO₃ wurde als Pyridin- und Trimethylamin-Addukt identifiziert.

Eingegangen am 27. Juli 1959 [Z 808]

¹⁾ M. Schmeißer, W. Fink u. K. Brändle, diese Ztschr. 69, 780 [1957].

²⁾ M. Schmeißer u. K. Brändle, diese Ztschr. 69, 781 [1957].

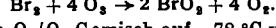
Über Reaktionen mit Ozon-Lösungen

1. Mitteilung: Bildung von BrO₂

Von Prof. Dr. M. SCHMEISSER
und Dipl.-Chem. K. JOERGER

Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie der T. H. Aachen

In Fluor-chlor-kohlenwasserstoffen (z. B. CFCl₃, CF₂Cl₂, CF₃Cl—CF₃) löst sich Ozon bei tiefen Temperaturen mit tiefblauer Farbe zu beständigen Lösungen (Löslichkeit bis 1,5 Gew.-% bei -120 °C). Diese Lösungen können zu glatt verlaufenden Ozonisierungen herangezogen werden. Beim Zusammengießen der auf -80 °C gekühlten Lösungen von Ozon in CFCl₃ und von Brom in CFCl₃ und anschließendem Erwärmen auf ca. -50 °C bildet sich BrO₂:



Besser ist es, ein O₃/O₂-Gemisch auf -78 °C vorzukühlen und in eine auf -50 °C gebrachte Lösung von 1 g Brom in 50 ml CFCl₃ einzulegen. Die Reaktion setzt etwa 30 min, nachdem die Lösung mit O₂ gesättigt ist, ein. Das gebildete BrO₂ hat die gleichen Eigen-