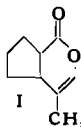
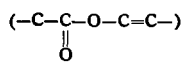


Infrarot-Absorption ungesättigter δ -Lactone

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

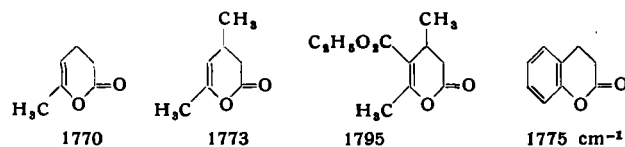
Chemisches Institut der Universität Bonn

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^{-1} . Bei ungesättigten, offenkettigen Enolestern verursacht die Doppelbindung eine Verschiebung der C=O-Frequenzlage zu höheren Frequenzen¹⁾. Auch am Nepeta-lacton (I) wurde dieser Effekt beobachtet²⁾.



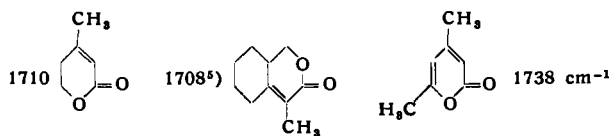
$\nu_{\text{CO}} = 1764 \text{ cm}^{-1}$

Im Zusammenhang mit Arbeiten über die α -Hydroxy-alkyldenlacton-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 wird³⁾.

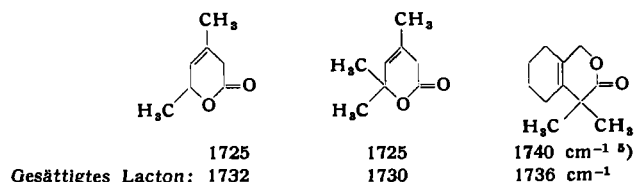


Alle Spektren in CCl_4
1730 (Ester-CO)

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-Dimethylcumalin 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.



Gesättigtes Lacton: 1732

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 Mitarbeiter⁴⁾ 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. Falbe u. A. Zschocke, Tetrahedron 6, 201 [1959]. — ⁶⁾ Diese Ztschr. 63, 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

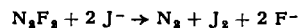
Bei der Elektrolyse von geschmolzenem Ammoniumhydrogenfluorid (0,03–0,04 A/cm²) oder einer 5–10-proz. Lösung von Ammoniumfluorid in flüssigem, wasserfreiem HF (0,0075–0,015 A/cm²) entsteht neben NF_3 farbloses, beständiges Difluordiazin, $\text{FN}=\text{NF}$. Zur präparativen Darstellung ist die Schmelzelektrolyse am günstigsten. Nebenher entstand hochexplosives NH_4F , das durch Überleiten über MnO_2 gefahrlos zerstört werden konnte.

Die Trennung des NF_3 und N_2F_2 gelang durch fraktionierte Destillation der mit flüssiger Luft kondensierten Gase im Hoch-

vakuum. NF_3 destilliert unter 1 mm Hg aus einem mit flüssigem O_2 gekühlten Bad in ein mit flüssigem Stickstoff gekühltes Bad. Derart kann N_2F_2 erst im Vakuum der Quecksilberpumpe destilliert werden.

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

N_2F_2 ist gegen saure und alkalische Hydrolyse vollkommen beständig, wird aber von saurer KJ-Lösung sofort unter Jod-Ausscheidung und Freisetzung der äquivalenten Stickstoffmenge zersetzt.



Neben der Zersetzung der Substanz mit Alkalimetall liefert diese Reaktion eine weitere Analysenmöglichkeit. Beide Methoden führen zu gleichen Werten. Eine durch Zersetzung von N_2F_2 entstandene Verbindung N_2F_4 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 $\text{Br}(\text{NO}_3)_2$ und BrNO_3

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

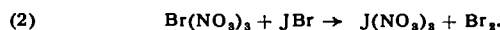
Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie der T. H. Aachen

Im Anschluß an Untersuchungen über Chlornitrat¹⁾ und Jodnitrat²⁾ konnte durch Umsetzen von BrF_3 mit N_2O_5 in CFCl_3 ein Bromtrinitrat $\text{Br}(\text{NO}_3)_3$ dargestellt werden:

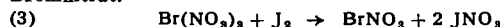


Hierzu wurde eine Lösung bzw. Suspension von ca. 3 g BrF_3 in CFCl_3 mit einem geringen Überschuß von feingepulvertem N_2O_5 bei -30°C umgesetzt. Nach einigen Stunden konnte das CFCl_3 und das gebildete NO_2F bei -78°C im Hochvakuum abdestilliert werden, überschüssiges N_2O_5 wurde durch Absublimieren bei -40°C entfernt. Zurück blieb eine schwach gelb gefärbte Festsubstanz, die in ihrer analytischen Zusammensetzung genau der Formel $\text{Br}(\text{NO}_3)_3$ entsprach. Thermische Zersetzung lieferte Br_2 , NO_2 und O_2 im Verhältnis 1:3:3. $\text{Br}(\text{NO}_3)_3$ ist eine weiße bis schwach gelbe Substanz, die sich bei etwa 0°C zu zersetzen beginnt, bei $+48^\circ\text{C}$ unter Zersetzung schmilzt und sich in CFCl_3 und CCl_4 mit schwach gelber Farbe löst. Mit anderen organischen Lösungsmitteln, wie CHCl_3 oder Benzol, reagiert es heftig unter Bromierung und Nitrierung.

Die Umsetzung von $\text{Br}(\text{NO}_3)_3$ mit JBr in CFCl_3 bei -30°C führt nach Gleichung (2) zu $\text{J}(\text{NO}_3)_3$.



Dagegen entsteht mit J_2 bei -50°C in CFCl_3 nach Gleichung (3) Bromnitrat.



Dieses kann nicht vom Lösungsmittel getrennt werden. Es geht mit CFCl_3 bei -80°C im Hochvakuum über und bildet eine gelbe Lösung. Das BrNO_3 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].

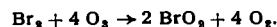
Über Reaktionen mit Ozon-Lösungen

1. Mitteilung: Bildung von BrO_2

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. CFCl_3 , CF_2Cl_2 , $\text{CF}_2\text{Cl}-\text{CF}_2\text{Cl}$) 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 Zusammengeben der auf -80°C gekühlten Lösungen von Ozon in CFCl_3 und von Brom in CFCl_3 und anschließendem Erwärmen auf ca. -50°C bildet sich BrO_2 :



Besser ist es, ein O_3/O_2 -Gemisch auf -78°C vorzukühlen und in eine auf -50°C gebrachte Lösung von 1 g Brom in 50 ml CFCl_3 einzuleiten. Die Reaktion setzt etwa 30 min, nachdem die Lösung mit O_3 gesättigt ist, ein. Das gebildete BrO_2 hat die gleichen Eigen-