

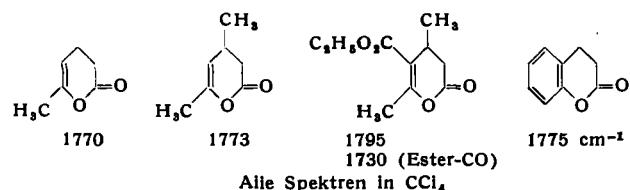
## Infrarot-Absorption ungesättigter $\delta$ -Lactone

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

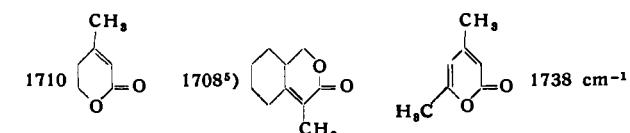
Chemisches Institut der Universität Bonn

Die Carbonyl-Frequenz für  $\gamma$ -Lactone liegt nach bisherigen Messungen im Infrarot zwischen 1760 und 1780  $\text{cm}^{-1}$ , für  $\delta$ -Lactone sowie analoge offenkettige Ester zwischen 1735 und 1750  $\text{cm}^{-1}$ <sup>1)</sup>. Bei ungesättigten, offenkettigen Enolestern ( $-\text{C}=\text{C}-\text{O}-\text{C}=\text{C}-$ ) verursacht die Doppelbindung eine Verschiebung der  $\text{C}=\text{O}$ -Frequenzlage zu höheren Frequenzen<sup>2)</sup>. Auch am Nepeta-lacton (I) wurde dieser Effekt beobachtet<sup>3)</sup>.

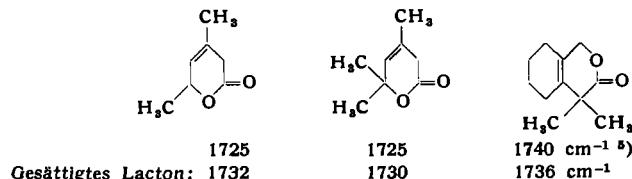
Im Zusammenhang mit Arbeiten über die  $\alpha$ -Hydroxy-alkylenlacton-Umlagerung fanden wir, daß die  $\text{C}=\text{O}$ -Absorption von  $\gamma$ - $\delta$ -ungesättigten  $\delta$ -Lactonen im Gegensatz zu der von gesättigten, sowie  $\alpha$ - $\beta$ -, oder  $\beta$ - $\gamma$ -ungesättigten  $\delta$ -Lactonen so weit zu höheren Frequenzen hin verschoben sein kann, daß das Vorhandensein von  $\gamma$ -Lactonen vorgetäuscht wird<sup>4)</sup>.



Die Carbonyl-Frequenz  $\alpha$ - $\beta$ -ungesättigter  $\delta$ -Lactone liegt um 1710  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\alpha$ - $\beta$ - $\gamma$ -doppelt ungesättigte Lactone wie z. B. 4,6-Dimethylcumarin absorbieren bei 1738  $\text{cm}^{-1}$ .



Die Carbonyl-Frequenz  $\beta$ - $\gamma$ -ungesättigter Lactone liegt zwischen 1725 und 1740  $\text{cm}^{-1}$ , die entsprechenden gesättigten Lactone absorbieren in der gleichen Gegend.



Eine Doppelbindung in  $\alpha$ - $\beta$ -Stellung bedingt also bei  $\delta$ -Lactonen eine Verschiebung der  $\text{C}=\text{O}$ -Absorption zu kleineren Frequenzen, eine  $\beta$ - $\gamma$ -Doppelbindung hat keinen nennenswerten Einfluß, während eine  $\gamma$ - $\delta$ -Doppelbindung die Carbonyl-Absorption nach höheren Frequenzen verschiebt. Über ähnliche Beobachtungen an ungesättigten  $\gamma$ -Lactonen haben W. Brügel und Mitarbeiter<sup>5)</sup> berichtet.

Eingegangen am 25. Juni 1959 [Z 799]

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

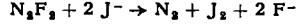
Bei der Elektrolyse von geschmolzenem Ammoniumhydrogenfluorid (0,03–0,04  $\text{A}/\text{cm}^2$ ) oder einer 5–10-proz. Lösung von Ammoniumfluorid in flüssigem, wasserfreiem HF (0,0075–0,015  $\text{A}/\text{cm}^2$ ) entsteht neben  $\text{NF}_3$  farbloses, beständiges Difluordiazin,  $\text{FN}=\text{NF}$ . Zur präparativen Darstellung ist die Schmelzelektrolyse am günstigsten. Nebenher entstand hochexplosives  $\text{NH}_3\text{F}$ , das durch Überleiten über  $\text{MnO}_2$  gefahrlos zerstört werden konnte.

Die Trennung des  $\text{NF}_3$  und  $\text{N}_2\text{F}_2$  gelang durch fraktionierte Destillation der mit flüssiger Luft kondensierten Gase im Hoch-

vakuum.  $\text{NF}_3$  destilliert unter 1 mm Hg aus einem mit flüssigem  $\text{O}_2$  gekühlten Bad in ein mit flüssigem Stickstoff gekühltes Bad. Derart kann  $\text{N}_2\text{F}_2$  erst im Vakuum der Quecksilberpumpe destilliert werden.

Die Formel  $\text{FN}=\text{NF}$  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,  $\text{Fp} = 187^\circ\text{C}$ , erstarrt in flüssigem Stickstoff in eisblumenartigen Kristallen. Die zweite Form bleibt auch in flüssigem Stickstoff dick ölig.

$\text{N}_2\text{F}_2$  ist gegen saure und alkalische Hydrolyse vollkommen beständig, wird aber von saurer  $\text{KJ}$ -Lösung sofort unter Jod-Ausscheidung und Freisetzung der äquivalenten Stickstoffmenge zerstetzt.



Neben der Zersetzung der Substanz mit Alkalimetall liefert diese Reaktion eine weitere Analysenmöglichkeit. Beide Methoden führen zu gleichen Werten. Eine durch Zersetzung von  $\text{N}_2\text{F}_2$  entstandene Verbindung  $\text{N}_2\text{F}_2$  hat bereits Haller<sup>1)</sup> beschrieben, doch gab er andere physikalische Daten an.

Eingegangen am 15. Juli 1959 [Z 804]

<sup>1)</sup> J. F. Haller, Dissert. Cornell-University (USA) 1942.

## Über die Bromnitrate $\text{Br}(\text{NO}_3)_3$ und $\text{BrNO}_3$

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

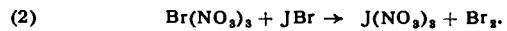
Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie der T. H. Aachen

Im Anschluß an Untersuchungen über Chlornitrat<sup>1)</sup> und Jodnitrate<sup>2)</sup> konnte durch Umsetzen von  $\text{BrF}_3$  mit  $\text{N}_2\text{O}_5$  in  $\text{CFCl}_3$  ein Bromtrinitrat  $\text{Br}(\text{NO}_3)_3$  dargestellt werden:

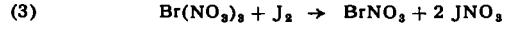


Hierzu wurde eine Lösung bzw. Suspension von ca. 3 g  $\text{BrF}_3$  in  $\text{CFCl}_3$  mit einem geringen Überschuß von feingepulvertem  $\text{N}_2\text{O}_5$  bei  $-30^\circ\text{C}$  umgesetzt. Nach einigen Stunden konnte das  $\text{CFCl}_3$  und das gebildete  $\text{NO}_2\text{F}$  bei  $-78^\circ\text{C}$  im Hochvakuum abdestilliert werden, überschüssiges  $\text{N}_2\text{O}_5$  wurde durch Absublimieren bei  $-40^\circ\text{C}$  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  $\text{Br}_2$ ,  $\text{NO}_2$  und  $\text{O}_2$  im Verhältnis 1:3:3.  $\text{Br}(\text{NO}_3)_3$  ist eine weiße bis schwach gelbe Substanz, die sich bei etwa  $0^\circ\text{C}$  zu zersetzen beginnt, bei  $+48^\circ\text{C}$  unter Zersetzung schmilzt und sich in  $\text{CFCl}_3$  und  $\text{CCl}_4$  mit schwach gelber Farbe löst. Mit anderen organischen Lösungsmitteln, wie  $\text{CHCl}_3$  oder Benzol, reagiert es heftig unter Bromierung und Nitrierung.

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



Dagegen entsteht mit  $\text{J}_2$  bei  $-50^\circ\text{C}$  in  $\text{CFCl}_3$  nach Gleichung (3) Bromnitrat.



Dieses kann nicht vom Lösungsmittel getrennt werden. Es geht mit  $\text{CFCl}_3$  bei  $-80^\circ\text{C}$  im Hochvakuum über und bildet eine gelbe Lösung. Das  $\text{BrNO}_3$  wurde als Pyridin- und Trimethylamin-Addukt identifiziert.

Eingegangen am 27. Juli 1959 [Z 808]

<sup>1)</sup> M. Schmeißer, W. Fink u. K. Brändle, diese Ztschr. 69, 780 [1957].  
<sup>2)</sup> M. Schmeißer u. K. Brändle, diese Ztschr. 69, 781 [1957].

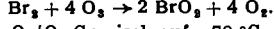
## Über Reaktionen mit Ozon-Lösungen

### 1. Mitteilung: Bildung von $\text{BrO}_2$

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.  $\text{CFCl}_3$ ,  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CF}_3\text{Cl}$ – $\text{CF}_3\text{Cl}_2$ ) löst sich Ozon bei tiefen Temperaturen mit tiefblauer Farbe zu beständigen Lösungen (Löslichkeit bis 1,5 Gew.-% bei  $-120^\circ\text{C}$ ). Diese Lösungen können zu glatt verlaufenden Ozonierungen herangezogen werden. Beim Zusammengießen der auf  $-80^\circ\text{C}$  gekühlten Lösungen von Ozon in  $\text{CFCl}_3$  und von Brom in  $\text{CFCl}_3$  und anschließendem Erwärmen auf ca.  $-50^\circ\text{C}$  bildet sich  $\text{BrO}_2$ :



Besser ist es, ein  $\text{O}_3/\text{O}_2$ -Gemisch auf  $-78^\circ\text{C}$  vorzukühlen und in eine auf  $-50^\circ\text{C}$  gebrachte Lösung von 1 g Brom in 50 ml  $\text{CFCl}_3$  einzuleiten. Die Reaktion setzt etwa 30 min, nachdem die Lösung mit  $\text{O}_3$  gesättigt ist, ein. Das gebildete  $\text{BrO}_2$  hat die gleichen Eigen-