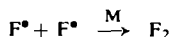
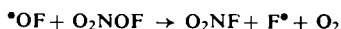
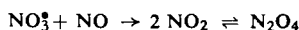


Diese Arbeit war von Interesse, nachdem der Einfluß von zugesetztem NO_2 auf die Geschwindigkeit des unimolekularen Zerfalls von NO_3F entdeckt worden war^[127]. Aus dem gleichen Grunde wurde die Wirkung von Fluor auf die NO_3F -Zersetzung untersucht (zwischen 90 und 110 °C bei $p_{\text{F}_2} = 0,3\text{--}400$ Torr und $p_{\text{NO}_3\text{F}} = 25\text{--}100$ Torr). Man nimmt an, daß das Fluor OF-Radikale erzeugt, die sofort mit weiterem NO_3F reagieren^[222]



Die Zersetzungsgeschwindigkeit von NO_3F wird durch Zusatz von nur 0,1 Torr F_2 bereits verdoppelt.

Auch die Kinetik der Reaktion von NO_3F mit NO ist im Bereich von -110 bis $+42$ °C untersucht worden; vor allem bei höheren Temperaturen ist es eine homogene Reaktion zweiter Ordnung, deren einzige Produkte NOF und NO_2 sind



[222] J. E. Bolzan, J. E. Sicre u. H. J. Schumacher, Z. physik. Chem. N. F. 41, 101 (1964).

[223] N. Bowman, J. Space Flight 2, 1 (1950).

[224] J. F. Gall, Amer. Rocket Soc. J. 29, 95 (1959).

[225] J. R. Jones, US-Pat. 2805 127 (3. Sept. 1957), Olin Mathieson Chem. Corp.

D. Anwendung der Stickstoff-oxidfluoride

Neben zahlreichen Anwendungsmöglichkeiten dieser Verbindungsklasse in der Chemie, die in den vorangegangenen Abschnitten zusammengefaßt wurden, ist die Rolle der Stickstoff-oxidfluoride als Oxidationsmittel in Raketentreibstoffen besonders wichtig. Man darf annehmen, daß viele dazu vorliegende Informationen noch gesperrt sind; auf die Möglichkeit derartiger Verwendung von NOF , NO_2F ^[223, 224] (und NO_3F ^[189, 190]) wurde schon 1950 hingewiesen.

Weiterhin ist vorgeschlagen worden, mit NOF flüssiges SO_3 gegen Polymerisation zu stabilisieren, wozu geringe Mengen an NOF (0,1–3 %) ausreichen^[225]. Die Angabe, daß NOF bei UV-Bestrahlung auch als Nitrosierungsmittel für cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe geeignet sei^[226, 227] wurde von anderer Seite nicht bestätigt^[4].

Oxy-difluoramine, RONF_2 , wirken als Polymerisationsinitiatoren, besonders auf Fluorolefine^[198].

Abschließend sei noch der sehr fragwürdige Vorschlag erwähnt, NO_3F als Kampfgas zu verwenden^[228].

Eingegangen am 3. April 1968 [A 644]
Übersetzt von Dr. K. W. Böldcker, Karlsruhe

[226] B. B. Brown, US-Pat. 2719 116 (27. Sept. 1955), Olin Mathieson Chem. Corp.

[227] B. B. Brown, Can. Pat. 521 764 (14. Febr. 1956), Olin Mathieson Chem. Corp.

[228] T. Leipert, Wiener klin. Wschr. 51, 549 (1938).

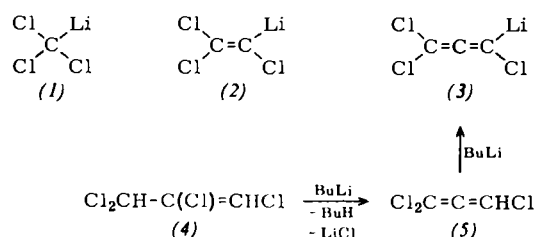
ZUSCHRIFTEN

Cycloaddukte aus Trichlorallenyl-lithium^[1]

Von G. Köbrich und E. Wagner^[*]

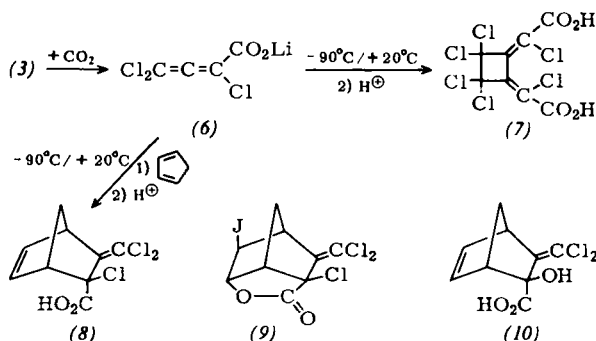
Trichlorallenyl-lithium (3) interessiert als Homologes der früher synthetisierten Carbenoide (1) und (2)^[2]; zudem waren Lithium-allene bisher nur als Intermediärverbindungen bekannt^[3].

Wir erhielten stabile Lösungen von (3) bei der Umsetzung von Trichlorallen (5)^[4] oder – vorteilhafter – von 1,2,3,3-Tetrachlor-1-propen (4) (cis und/oder trans)^[5] mit einem bzw. zwei mol n-Butyllithium in Trapp-Mischung bei -110 °C.



Trichlorallen (5) wird schneller metalliert als es aus (4) gebildet wird, da man neben (3) nur (4) erhält, falls man (4) mit weniger als 2 mol n-Butyllithium umsetzt. Aus der Carboxylierung von (3) resultiert mit 90 % Ausbeute ein Gemisch dimerer Carbonsäuren. Es besteht etwa zur Hälfte aus (7)^[4], welches sich als Dimethylester ($\text{Fp} = 161,5\text{--}163,5$ °C) ab-

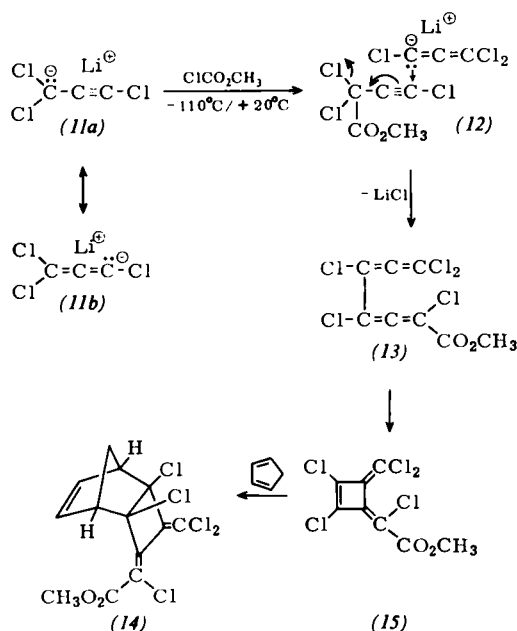
trennen läßt^[6]. Den Nachweis für die annähernd quantitative Bildung monomeren Trichlorallenyl-lithiums aus (4) erbringt die Dien-Reaktion des primären Carboxylierungsproduktes (6) mit (bei -90 °C zugemischtem) Cyclopentadien zu einem strukturell einheitlichen Addukt $\text{C}_9\text{H}_7\text{Cl}_3\text{O}_2$ vom $\text{Fp} = 141\text{--}143$ °C [Ausbeute 91 %, bezogen auf eingesetztes (4)]. Von den vier denkbaren Isomeren entscheidet die Jodlacton-Reaktion^[7] zum Tricyclus (9) ($\text{Fp} = 157\text{--}158$ °C; $\nu_{\text{C=O}} = 1800 \text{ cm}^{-1}$) zugunsten von (8). In heißer NaHCO_3 -Lösung bildet sich aus (8) kein Tricyclus^[7], sondern (10) ($\text{Fp} = 111\text{--}112$ °C).



Die tiefviolette Farbe des Trichlorallenyl-lithiums deutet auf eine Ionenpaar-Struktur mit den Grenzformen (11a) und (11b). Die hiernach mögliche Ambidenz wird – zumindest formal – bei der Umsetzung mit Chlorameisensäuremethyl-

ester verwirklicht, die im Gegensatz zur Carboxylierung an C-3 ansetzt: Einziges definiertes Produkt ist überraschend das zersetzliche Dimethylencyclobuten (15) (Fp = 71–73 °C), das wir uns aus zunächst gebildetem (12) und überschüssigem (3) über das Diallen (13) und dessen Cyclisierung entstanden denken.

(15) bildet mit Cyclopentadien das Addukt (14) (Fp –143–144,5 °C) mit unterschiedlichen τ -Werten (6,44 und 6,66, jeweils q mit $J = 1,8$ –2,0 Hz) der zwei Brückenkopf-Protonen im NMR-Spektrum. Dies muß auf den Einfluß der Estergruppe zurückgehen, die wahrscheinlich einem Brücken-



kopf-H räumlich benachbart ist und daher auch in (15) die zur zweiten exocyclischen Doppelbindung abgewandte Position einnimmt.

Die oberhalb –90 °C einsetzende Thermolyse von (3) gibt statt der denkbaren dimerisierenden α -Eliminierung zum Tetrachlorhexapentaen hauptsächlich rußartige Polymere und mit zugesetztem Cyclohexen kein Cyclopropan-Derivat.

Arbeitsvorschriften:

Darstellung von (3): 20 mmol (4), gelöst in 48 ml Trapp-Mischung^[8], versetzt man unter N₂ bei –110 °C innerhalb 10–15 min tropfenweise mit 40 mmol n-Butyllithium in 20 ml Petroläther und rührt die Mischung weitere 40–50 min bei –110 °C. – Umsetzung zu (8): Man carboxyliert (3) mit überschüssigem, vorgekühltem Trockeneis-Pulver^[9] und läßt die Mischung nach Zugabe von 24 ml dest. Cyclopentadien in 24 Std. allmählich auf Raumtemperatur kommen. Die übliche^[9] Aufarbeitung ergibt als Säureanteil 4,61 g (91 %) (8), Fp = 141–143 °C (nach Kristallisation aus CCl₄ und Sublimation bei 110 °C/1 Torr).

Eingegangen am 22. März und 10. April 1968 [Z 760a]

[*] Doz. Dr. G. Köbrich und Dr. E. Wagner
Institut für Organische Chemie der Universität
69 Heidelberg, Tiergartenstraße

[1] Stabile Carbenoide XXXII. – XXXI. Mitteilung: G. Köbrich, H. Trapp u. A. Akhtar, Chem. Ber. 101 (1968), im Druck. – Frau S. Schneider-Rinke, Frau A. Rissmann und Fräulein Dr. D. Krauß danken wir für die Aufnahme der Spektren, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung.

[2] Übersicht: G. Köbrich et al., Angew. Chem. 79, 15 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 41 (1967).

[3] Vgl. O. V. Perepelkin, V. A. Kormer u. K. V. Bal'yan, Zh. organ. Khim. 2, 1747 (1966); O. V. Perepelkin u. K. V. Bal'yan, ibid. 2, 1928 (1966); Chem. Abstr. 66, 75592, 75593 (1967).

[4] A. Roedig u. N. Detzer, Angew. Chem. 80, 482 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7 (1968), im Druck; A. Roedig, persönliche

Mitteilung (1965). – Wir danken Herrn Prof. Roedig für eine Probe der Säure (7).

[5] J. M. Heilbron, R. N. Heslop u. F. Irving, J. chem. Soc. (London) 1936, 781; H. J. Prins, Rev. trav. chim. Pays-Bas 68, 898 (1949).

[6] Die Strukturen der neu dargestellten Verbindungen sind durch analytische und spektroskopische Daten gesichert.

[7] Vgl. K. Alder, R. Hartmann u. W. Roth, Liebigs Ann. Chem. 613, 6 (1958).

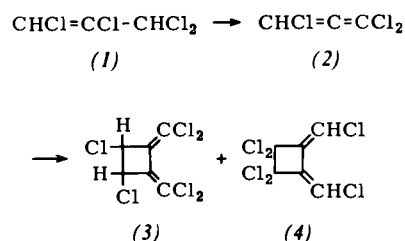
[8] Tetrahydrofuran, Äther und Petroläther im Volumenverhältnis 4:1:1.

[9] Vgl. G. Köbrich u. H. Trapp, Chem. Ber. 99, 670, 680 (1966).

Darstellung und Dimerisierung von Trichlorallen^[1]

Von A. Roedig und N. Detzer^[*]

Die Behandlung von 1,2,3,3-Tetrachlor-1-propen (1) (*cis*- und/oder *trans*)^[2] in einem Propan-Ammoniakgemisch mit Natriumamid ergibt Trichlorallen (2) als nahezu farblose Flüssigkeit, die sich allmählich verfestigt (Ausbeute 76,5 %). Die Verbindung zeigt die für ein Allen typischen IR-Banden bei 1940 und 760 cm^{–1} (unmittelbar nach Entnahme einer Probe aus dem Kältebad in kapillarer Schicht), die bei Erwärmung rasch zugunsten der Banden der Dimeren (3) und (4) zurückgehen. Unverdünntes (2) zersetzt sich bei Raumtemperatur explosionsartig. In Petroläther ist die Dimerisierung bei 20 °C nach 3 Tagen vollständig.



Das ¹H-NMR-Spektrum des durch Destillation nicht trennbaren Dimerengemisches zeigt Signale bei $\tau = 5,08$ (sehr stark), 4,59, 3,03 und 2,97 (sämtlich schwach). Die Berechnung nach dem Additivitätsschema^[3], die allerdings keine Unterscheidung von *cis*- und *trans*-Isomeren erlaubt, ergibt für (3) $\tau = 5,10$ ^[4]. Da an Ringen *trans*-ständige Protonen normalerweise höhere τ -Werte besitzen als *cis*-ständige^[5], ist anzunehmen, daß (3) hauptsächlich in der *trans*-Form vorliegt. Die Signale der olefinischen Protonen erlauben jedoch keine Aussage darüber, ob *cis,cis*- und *trans,trans*-(3) im Gemisch oder *cis,trans*-(3) allein vorhanden ist.

Arbeitsvorschriften:

Trichlorallen (2): 18 g 1,2,3,3-Tetrachlor-1-propen (1) werden unter strengem Feuchtigkeitsausschluß in N₂-Atmosphäre auf –75 °C gekühlt. Unter Rühren werden bei dieser Temperatur innerhalb von 1/2 Std. 300 ml Propan und darauf 50 ml Ammoniak einkondensiert. Dann trägt man innerhalb von 5 Std. in kleinen Portionen 5 g wasser- und benzolfreies Natriumamid ein und rührt noch 15 Std. bei –75 °C. Anschließend wird die schwach gelbgrüne Propanschicht von der dunklen Ammoniaksschicht dekantiert und über eine von außen mit Trockeneis gekühlte Glasfritte unter Feuchtigkeitsausschluß über 50 g eines Gemisches von Aktivkohle und Silicagel (1:1) in einen auf –75 °C gekühlten Kolben gesaugt. Die Ammoniaksschicht wird dreimal mit je 50 ml flüssigem Propan gewaschen. Die vereinigten Propanlösungen werden im Rotationsverdampfer zunächst unter 12 Torr dann unter 0,1 Torr bei –70 °C eingedampft, wobei sich das zunächst flüssig zurückbleibende (2) allmählich zu einem weißen Pulver verfestigt. Ausbeute 11,0 g (76,5 %).

Dimerisierung von (2): 18,4 g (2) werden in 45 ml wasserfreiem Petroläther (Kp = 30–50 °C) 72 Std. unter Feuchtig-