

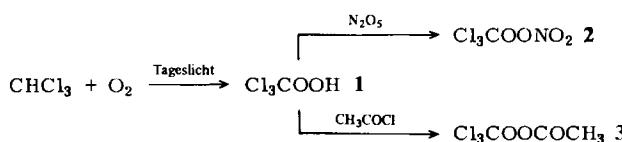
- [11] Die CIP-Nomenklatur ist zur Beschreibung des uniformen Elutionsverhaltens der Alkohole 6 und 7 wenig hilfreich; aufgrund der Prioritätsfolge Ethyl < Benzyl < Isopropyl wird der Deskriptor der Absolutkonfiguration innerhalb der homologen Reihe vertauscht. Die D/L-Nomenklatur eignet sich besser zur Beschreibung des Sachverhalts, daß im stärker retardierten Enantiomer die Substituenten Phenyl (Benzyl), Alkyl und H stets im Uhrzeigersinn angeordnet sind, wenn man aus der Richtung der OH-Gruppe blickt (bezogen auf L-Chirasil-Val).
- [12] Umsetzung von 1 mg 7c mit 100 µL Isopropylisocyanat in 200 µL Dichlormethan (1 h, 110 °C); Umsatz nur 40%.
- [13] G. B. Quistad, D. C. Cerf, D. A. Schooley, G. B. Staal, *Nature (London)* 289 (1981) 176.
- [14] B. Koppenhoefer, H. Allmendinger, G. J. Nicholson, E. Bayer, *J. Chromatogr.* 260 (1983) 63.
- [15] B. Koppenhoefer, K. Hintzer, R. Weber, V. Schurig, *Angew. Chem. 92* (1980) 473; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 471.

Zur Photooxidation von Chloroform: Isolierung und Charakterisierung von Trichlormethylhydroperoxid

Von Siegmar Gäß* und Walter V. Turner

Eine Reihe sorgfältiger Untersuchungen seit Beginn dieses Jahrhunderts hat gezeigt, daß bei der Photooxidation von Chloroform ein Peroxid gebildet wird. Das als Cl_3COOH 1 formulierte Peroxid ist stabil genug, um sich in Chloroform bei Raumtemperatur über mehrere Monate anzureichern; dennoch waren alle Versuche, die Substanz durch Abdestillieren des Chloroforms zu isolieren, erfolglos^[1].

Wir fanden nun, daß beim Eindampfen von photooxidiertem Chloroform im Vakuum bei 0°C ein öliges Peroxid zurückbleibt^[2], das anhand der analytischen Daten und chemischen Eigenschaften als Trichlormethylhydroperoxid 1 identifiziert wurde [^{13}C -NMR (CDCl_3 , 20 MHz): $\delta = 116.4$; ^1H -NMR (CDCl_3 , 80 MHz): $\delta = 9.9$, breit; IR (CCl_4): starke Banden bei $\nu = 3500, 1370, 1025, 900 \text{ cm}^{-1}$]. Die iodometrische Titration des ölichen Rückstandes in Eisessig ergab ca. 90% des für 1 berechneten Peroxidgehaltes. Das kryoskopisch (Benzol) ermittelte Molekulargewicht war etwas zu hoch (ber. 151.3; gef. 160).



In Chloroform reagiert 1 mit N_2O_5 bei -25°C in Gegenwart von NaHCO_3 zu 2 [^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 116.1$; IR (CCl_4): starke Banden bei $\nu = 1750, 1300 \text{ cm}^{-1}$]. Die ^{13}C -NMR-Signale von 1 und 2 liegen zwar eng zusammen, werden jedoch in einer Mischung beider Substanzen getrennt.

Durch Behandeln von 1 mit Acetylchlorid entsteht der Perester 3^[4] [^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 164.9, 114.6, 16.8$; ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 2.21$; IR (CCl_4): starke Banden bei $\nu = 1818, 1160, 1025 \text{ cm}^{-1}$]. Das farblose Produkt, das an Silicagel mit Hexan/Chloroform (2:1) chromatographiert werden kann, schmilzt oberhalb 6°C. Die Elementaranalyse war korrekt, das Molekulargewicht wurde kryoskopisch zu 191, iodometrisch zu 185 (ber. 193.4) bestimmt. Die Darstellung von 3 in g-Mengen gelingt ohne Isolierung von 1, indem eine O_2 -gesättigte Lösung von Acetyl-

chlorid in alkoholfreiem Chloroform unter Röhren direktem oder diffusem Sonnenlicht ausgesetzt wird^[5].

Das Hydroperoxid 1 ist stabiler als $\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{OOH}$ ^[6]; selbst bei mehrstündigem Kochen unter Rückfluß in CHCl_3 wird es nur teilweise zersetzt. IR-spektroskopisch wurde nachgewiesen, daß aus 1 in CCl_4 bei ca. 35°C langsam CO_2 (zusätzliche Bande bei 2345 cm^{-1}) und COCl_2 (zusätzliche Banden bei 1815 und 850 cm^{-1}) entstehen; 2 lieferte unter diesen Bedingungen ebenfalls COCl_2 . In einem geschlossenen Rohr unter O_2 hat 3 bei 60°C eine Halbwertszeit von ca. 10 h (^1H -NMR). Für eine Gruppe perchlorierter Dialkylperoxide wurde kürzlich ebenfalls eine unerwartet hohe Stabilität nachgewiesen^[7]; diese Belege könnten für den photooxidativen Abbau von Organochlorverbindungen in der Atmosphäre von Bedeutung sein.

Vorsicht! Obwohl kleine Mengen von 3 in einer Sublimationsapparatur destilliert werden konnten, explodierte die Substanz in einem Fall beim Versuch, die am Kühlfinger kondensierten Tropfen mit einer Kapillarpipette abzunehmen.

Eingegangen am 17. August,
ergänzt am 21. September 1984 [Z. 967]

- [1] A. M. Clover, *J. Am. Chem. Soc.* 45 (1923) 3133; A. T. Chapman, *ibid.* 56 (1934) 818; 57 (1935) 416, 419; J. W. Schulte, J. F. Suttle, R. Wilhelm, *ibid.* 75 (1953) 2222.
[2] CHCl_3 , p. A., wurde zunächst mit H_2SO_4 , dann mit H_2O geschüttelt, mit Na_2SO_4 getrocknet und anschließend destilliert. 100-mL-Portionen wurden in 1-L-Kolben aus Pyrexglas unter O_2 geröhrt und dabei solange diffusem Tageslicht ausgesetzt (mindestens 1 Woche), bis die iodometrische Titration in Eisessig einen Peroxidgehalt von ca. 0.1 mmol/mL ergab. 20-mL-Portionen der photooxidierten Lösung wurden bei 0°C und 15 Torr zu 1, einem viskosen Öl, am Rotationsverdampfer eingegangen. In dieser konzentrierten Form ist 1 oberhalb 0°C nicht annähernd so stabil wie in verdünnter Lösung.
[3] Diese Befunde entsprechen denen von 2 in der Gasphase, wo die Bildung durch chlorsensibilisierte Oxidation von CHCl_3 in Anwesenheit von NO_2 IR-spektroskopisch untersucht wurde. H. Niki, P. D. Maker, C. M. Savage, L. P. Breitenbach, *Chem. Phys. Lett.* 61 (1979) 100; R. Simonaitis, J. Heicklen, *ibid.* 62 (1979) 473; O. Morel, R. Simonaitis, J. Heicklen, *ibid.* 73 (1980) 38.
[4] Der Perester 3 wird auch durch Reaktion von Acetylchlorid mit dem Produkt (vermutlich 1) der Ozonolyse von Trichlor- oder Tetrachlorethenen in Gegenwart von HCl erhalten.
[5] In einigen Wochen steigt die Konzentration von 3 in einer Lösung von CHCl_3 und Acetylchlorid (1:1) auf mehr als 0.2 mmol/mL. Nach Einen der Lösung wurde der ölige Rückstand chromatographiert.
[6] S. Gäß, W. V. Turner, *J. Org. Chem.* 49 (1984) 2711.
[7] S. Gäß, W. V. Turner, F. Korte, L. Born, *J. Org. Chem.* (1982) 173.

Kristallstrukturen von Kalium- und Rubidiumozonid**

Von Wolfgang Schnick und Martin Jansen*

Bindungssysteme mit ungeraden Elektronenzahlen sind bei Hauptgruppenelementen Ausnahmen; eine Häufung solcher Fälle scheint jedoch bei dreiatomigen Molekülen oder Molekülionen mit 19 Valenzelektronen vorzuliegen. Dies mag Zufall sein; es gibt aber auch Hinweise auf eine besondere Stabilität solcher Systeme, wie die ausgesprochen geringe Dimerisierungstendenz von Chlordioxid. Als weitere Stützen dieser Auffassung könnte man die Neigung von N_2F_4 zur Dissoziation in NF_2 -Radikale oder die auffällig lange S–S-Bindung im Dithionit-Ion (239 pm, Bindungsordnung deutlich unter eins) anführen, die einen

[*] Prof. Dr. M. Jansen, Dipl.-Chem. W. Schnick
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Callinstraße 9, D-3000 Hannover 1

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

[*] Dr. S. Gäß, Dr. W. V. Turner
Institut für Ökologische Chemie der
Gesellschaft für Strahlen- und Umweltforschung mbH München
D-8050 Freising-Weihenstephan

Zerfall in zwei SO_3^- -Einheiten andeutet. In die Gruppe der 19-Elektronensysteme gehört auch das Ozonid-Ion O_3^- . Allerdings war trotz intensiver Bemühungen^[1] die Existenz dieses Anions noch nicht endgültig gesichert. Insbesondere fehlten zuverlässige Daten über seine Geometrie: So schwanken die experimentell ermittelten O-O-Bindungslängen zwischen 119 und 142 pm, der Bindungswinkel liegt danach bei 100° ^[1a]. Vorausgesagt werden Werte^[1b] zwischen 128 und 135 pm bzw. zwischen 108 und 120° . Wir haben jetzt die Abmessungen des Ozonid-Ions durch Röntgen-Strukturanalysen an Einkristallen von KO_3 und RbO_3 bestimmt.

Von den Möglichkeiten zur Herstellung von Alkalimetallocazoniden^[1c] hat sich bei umfangreichen Voruntersuchungen die Umsetzung von festem Kalium- und Rubidiumperoxid mit O_2/O_3 -Gemischen als besonders geeignet herausgestellt. Die Hyperoxide von Kalium und Rubidium, erhalten durch Oxidation der Alkalimetalle mit O_2 ^[2], wurden in einem Wirbelschichtreaktor (Fassungsvermögen ca. 100 mL) mit O_2/O_3 -Gemischen (6 Vol.-% Ozon, erzeugt in einem Ozonisator der Firma E. Sander, Eltze) innerhalb 1 h ozonisiert. Pro Ansatz wurden etwa 0.02 mol Hyperoxid umgesetzt. Optimale Reaktionstemperaturen sind 5 bzw. 20°C für KO_3 bzw. RbO_3 . Die Umsetzung lässt sich an der Farbänderung von gelb nach intensiv rot verfolgen.

Zur Einkristallzüchtung wurden die Ozonide bei -40°C mit flüssigem Ammoniak extrahiert, wobei nicht umgesetztes Hyperoxid ungelöst zurückblieb. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter Argon und Kühlung abgezogen, wobei die Alkalimetallocazonide in transparenten dunkelroten Kristallen anfielen. Die Einkristalle für die röntgenographische Untersuchung wurden bei 10°C unter Schutzgas präpariert.

Die Röntgen-Strukturanalysen^[3] bestätigen die vermutete Zusammensetzung der Alkalimetallocazonide. Es liegen isolierte, gewinkelte O_3^- -Ionen vor, deren Abmessungen in RbO_3 ($\text{O}-\text{O}$ (gemittelt) 134.1(15) pm, Bindungswinkel $114.6(13)^\circ$) und KO_3 ($\text{O}-\text{O}$ 135.7(5) pm, Bindungswinkel $113.4(8)^\circ$) innerhalb der Standardabweichungen übereinstimmen^[3]. Packungseinflüsse scheinen also ohne signifikante Wirkung auf die Geometrie des Anions zu sein. Zu den früher auf der Basis völlig unzureichenden Datenmaterials bestimmten Abständen und Winkeln (RbO_3 : 142(9) pm, $101(5)^\circ$, KO_3 : 119 pm, 100°)^[1a] ergeben sich erhebliche Diskrepanzen.

Die $\text{O}-\text{O}$ -Bindungen sind länger als in Ozon (127.8 pm)^[4]. Da das zusätzliche Elektron ein antibindendes Molekülorbital besetzt, entspricht dies der Erwartung. Der Bindungswinkel verringert sich geringfügig von 116.8 auf 114.0° . Der Abstand der beiden endständigen Sauerstoffatome vergrößert sich deutlich von 218 auf 226 pm.

Unter starker Vereinfachung kann man die Packung von K^+ oder Rb^+ und O_3^- zu einem dreidimensionalen Kristallverband auf den CsCl -Strukturtyp zurückführen (Abb. 1). Die kürzesten Kontaktabstände zwischen Sauerstoff- und Alkalimetall-Ionen bestehen in KO_3 ausschließlich, in RbO_3 zum weit überwiegenden Teil jeweils zu den endständigen O-Atomen des Anions. Diese Struktureigenschaft ermöglicht qualitative Rückschlüsse auf die Polarität des Ozonid-Ions. Beiden Ozoniden ist eine deutliche Auslenkung (86 (KO_3), 58 pm (RbO_3)) des Anions aus dem Zentrum des durch die acht Alkalimetall-Ionen aufgespannten Polyeders gemeinsam. Dafür, wie für die im Gegensatz zum vergleichbaren RbNO_2 ^[5] bereits bei Zimmertemperatur vollständigen Ordnung der Anionen, gibt es noch keine befriedigende Erklärung. Intermolekulare Wechselwirkungen zwischen den Ozonid-Ionen (Dimerisierung) können wegen der großen intermolekularen Ab-

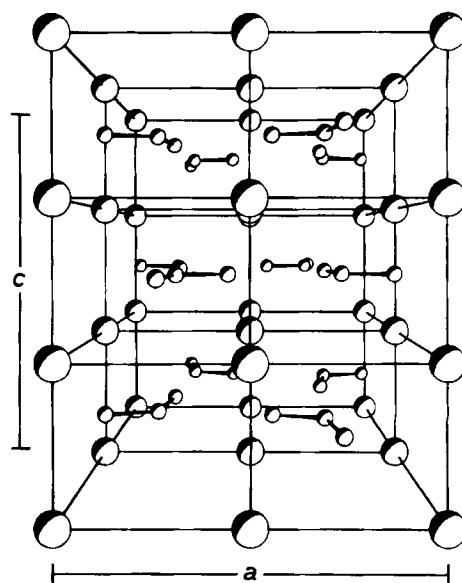


Abb. 1. Perspektivische Darstellung der Kristallstruktur von KO_3 , Blickrichtung entlang [100]; Kalium ist durch große, Sauerstoff durch kleine Kreise wiedergegeben.

stände^[3] ausgeschlossen werden. Unverständlich bleiben auch die auffälligen Unterschiede in der Dimerisierungstendenz der 19-Elektronensysteme (NF_2 , SO_3^- , O_3^- , S_3^- , ClO_3^-). Welches der Kriterien auch immer zur Deutung herangezogen wird (Abstoßung nichtbindender Elektronenpaare, Elektronegativitätsdifferenz^[6], Ladung des Monomeren, Aggregatzustand), es ergeben sich Widersprüche.

Eingegangen am 5. September,
in veränderter Fassung am 22. Oktober 1984 [Z 983]

- [1] a) L. V. Azároff, I. Corvin, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 49 (1963) 1; V. A. Sarin, V. Y. Dudarev, M. S. Dobryubova, *Kristallografiya* 19 (1974) 74; b) P. Smith, *J. Phys. Chem.* 60 (1956) 1471; L. Pauling: *Die Natur der chemischen Bindung*, Verlag Chemie, Weinheim 1968, S. 336; S. Schlick, *J. Chem. Phys.* 56 (1972) 654; c) A. D. McLachlan, M. C. R. Symons, M. G. Townsend, *J. Chem. Soc.* 1959, 952; I. I. Vol'nov, E. I. Sokevina, V. V. Matveev, *Izv. Akad. Nauk SSSR* 6 (1962) 1127; I. I. Vol'nov, M. S. Dobryubova, A. B. Tsentsiper, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* 9 (1966) 1611.
- [2] Herstellung in Anlehnung an: A. Helms, W. Klemm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 242 (1939) 33; K. Wahl, Dissertation, Universität Münster 1954.
- [3] KO_3 : 14/mcm, $a = 864.80(12)$, $c = 716.40(14)$ pm (-25°C), $V = 535.78 \cdot 10^6$ pm 3 , $Z = 8$. Siemens-AED2-Diffraktometer, Mo $\text{K}\alpha$ -Strahlung, Graphit-Monochromator, Scan-Breite 2.0° , ω -Scan, 2084 gemessene Reflexe mit $6.7^\circ < 2\theta < 65^\circ$, 147 symmetrieeunabhängige Reflexe mit $F > 3\sigma(F)$, anisotrope Verfeinerung, $R = 0.063$ für 15 freie Parameter, $R_w = 0.046$, $w = 4.15 / (\sigma^2(F))$. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [$^\circ$] (Standardabweichungen in Klammern): O1–O2 135.7(5) zweimal, O2–O2' 226.9(11), O1–O2' 300.5(11) intermolekular, K–O2 285.3(6) achtmal; O2–O1–O2' 113.4(8). – RbO_3 : P_{2_1}/c , $a = 644.10(22)$, $b = 603.00(35)$, $c = 874.60(36)$ pm (-25°C), $\beta = 122.25(2)^\circ$, $V = 287.28 \cdot 10^6$ pm 3 , $Z = 4$. Siemens-AED2-Diffraktometer, Mo $\text{K}\alpha$ -Strahlung, Graphit-Monochromator, Scan-Breite 2.8° , ω -Scan, 1953 gemessene Reflexe mit $7.5^\circ < 2\theta < 50^\circ$, 373 symmetrieeunabhängige Reflexe mit $F > 3\sigma(F)$, anisotrope Verfeinerung, $R = 0.059$ für 37 freie Parameter, $R_w = 0.047$, $w = 3.48 / (\sigma^2(F))$. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [$^\circ$] (Standardabweichung in Klammern): O1–O2 134.7(15), O1–O3 133.4(17), O2–O3 225.6(16), O2–O1–O3 114.6(13), O1–O3' 299.2(11) intermolekular, Rb–O2 292.2(10), Rb–O3 296.7(11), Rb–O3' 300.3(12), Rb–O3'' 300.9(12); Rb–O1 305.8(11), Rb–O2' 306.4(17), Rb–O3''' 307.0(11), Rb–O2'' 308.5(12). Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51112, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [4] R. H. Hughes, *J. Chem. Phys.* 24 (1956) 131.
- [5] P. W. Richter, C. W. F. T. Pistorius, *J. Solid State Chem.* 5 (1972) 276.
- [6] M. Green, *J. Chem. Soc.* 1962, 2819.