

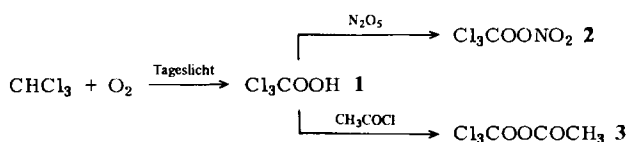
- [11] Die CIP-Nomenklatur ist zur Beschreibung des uniformen Elutionsverhaltens der Alkohole 6 und 7 wenig hilfreich; aufgrund der Prioritätenfolge Ethyl < Benzyl < Isopropyl wird der Deskriptor der Absolutkonfiguration innerhalb der homologen Reihe vertauscht. Die D/L-Nomenklatur eignet sich besser 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 Siegm. 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 [¹³C-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 cm^{-1}]. Die iodometrische Titration des öligen 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 [¹³C-NMR (CDCl_3): $\delta = 116.1$; IR (CCl_4): starke Banden bei $\nu = 1750$, 1300 cm^{-1}]. Die ¹³C-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] [¹³C-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 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 Rühren direktem oder diffusum 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 Befunde 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 gerührt und dabei solange diffusum 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 eingeeengt. In dieser konzentrierten Form ist 1 oberhalb 0 °C nicht annähernd so stabil wie in verdünnter Lösung.
- [3] Diese Banden 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 Tetrachlorethylen 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 Einengen 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

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

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

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