

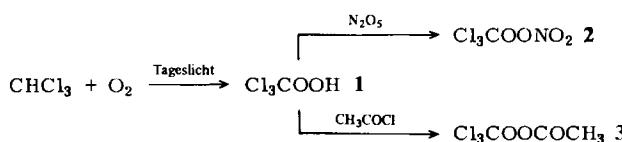
- [11] Die CIP-Nomenklatur ist zur Beschreibung des uniformen Elutionsverhaltens der Alkohole 6 und 7 wenig hilfreich; aufgrund der Prioritätsfolge Ethyl < Benzyl < Isopropyl wird der Deskriptor der Absolutkonfiguration innerhalb der homologen Reihe vertauscht. Die D/L-Nomenklatur eignet sich besser 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  $\text{Cl}_3\text{COOH}$  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<sup>[1]</sup>.

Wir fanden nun, daß beim Eindampfen von photooxidiertem Chloroform im Vakuum bei 0°C ein öliges Peroxid zurückbleibt<sup>[2]</sup>, das anhand der analytischen Daten und chemischen Eigenschaften als Trichlormethylhydroperoxid 1 identifiziert wurde [ $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 20 MHz):  $\delta = 116.4$ ;  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 80 MHz):  $\delta = 9.9$ , breit; IR ( $\text{CCl}_4$ ): 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  $\text{N}_2\text{O}_5$  bei  $-25^\circ\text{C}$  in Gegenwart von  $\text{NaHCO}_3$  zu 2 [ $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 116.1$ ; IR ( $\text{CCl}_4$ ): starke Banden bei  $\nu = 1750, 1300 \text{ cm}^{-1}$ ]. Die  $^{13}\text{C}$ -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<sup>[4]</sup> [ $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 164.9, 114.6, 16.8$ ;  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.21$ ; IR ( $\text{CCl}_4$ ): 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  $6^\circ\text{C}$ . 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  $\text{O}_2$ -gesättigte Lösung von Acetyl-

chlorid in alkoholfreiem Chloroform unter Röhren direktem oder diffusem Sonnenlicht ausgesetzt wird<sup>[5]</sup>.

Das Hydroperoxid 1 ist stabiler als  $\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{OOH}$ <sup>[6]</sup>; selbst bei mehrstündigem Kochen unter Rückfluß in  $\text{CHCl}_3$  wird es nur teilweise zersetzt. IR-spektroskopisch wurde nachgewiesen, daß aus 1 in  $\text{CCl}_4$  bei ca.  $35^\circ\text{C}$  langsam  $\text{CO}_2$  (zusätzliche Bande bei  $2345 \text{ cm}^{-1}$ ) und  $\text{COCl}_2$  (zusätzliche Banden bei 1815 und  $850 \text{ cm}^{-1}$ ) entstehen; 2 lieferte unter diesen Bedingungen ebenfalls  $\text{COCl}_2$ . In einem geschlossenen Rohr unter  $\text{O}_2$  hat 3 bei  $60^\circ\text{C}$  eine Halbwertszeit von ca. 10 h ( $^1\text{H}$ -NMR). Für eine Gruppe perchlorierter Dialkylperoxide wurde kürzlich ebenfalls eine unerwartet hohe Stabilität nachgewiesen<sup>[7]</sup>; 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]  $\text{CHCl}_3$ , p. A., wurde zunächst mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , dann mit  $\text{H}_2\text{O}$  geschüttelt, mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und anschließend destilliert. 100-mL-Portionen wurden in 1-L-Kolben aus Pyrexglas unter  $\text{O}_2$  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  $0^\circ\text{C}$  und 15 Torr zu 1, einem viskosen Öl, am Rotationsverdampfer eingegangen. In dieser konzentrierten Form ist 1 oberhalb  $0^\circ\text{C}$  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  $\text{CHCl}_3$  in Anwesenheit von  $\text{NO}_2$  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  $\text{HCl}$  erhalten.  
[5] In einigen Wochen steigt die Konzentration von 3 in einer Lösung von  $\text{CHCl}_3$  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  $\text{N}_2\text{F}_4$  zur Dissoziation in  $\text{NF}_2$ -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