

MANFRED KUHN¹⁾ und REINHARD MECKE

IR-Spektroskopische Strukturuntersuchungen über Addukte aus Cyanamid und Halogenwasserstoff

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Freiburg i. Br.

(Eingegangen am 5. Mai 1961)

Das aus Cyanamid und Chlorwasserstoff entstehende Addukt wurde bislang als $\text{H}_2\text{N}-\text{C}\equiv\text{N}\cdot 2\text{HCl}$ formuliert. Auf Grund des IR-Spektrums und anderer Beobachtungen wird jedoch die Struktur eines Chlor-formamidiniumchlorids festgestellt. Aus Methyl- und Dimethylcyanamid entstehen in gleicher Weise *N*-Methyl- bzw. *N,N*-Dimethyl-chlor-formamidiniumchlorid, aus Cyanamid und HBr das Brom-formamidiniumbromid. Der Bildungsmechanismus aller dieser Verbindungen wird diskutiert.

Aus Cyanamid und Schwefelwasserstoff bzw. Ammoniak erhält man bekanntlich Thioharnstoff bzw. Guanidin. Die Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Cyanamid in alkoholischer Lösung führt nach J. STIEGLITZ und R. H. MC. KEE²⁾ zum Hydrochlorid des *O*-Alkyl-isoharnstoffs (I):



Demgegenüber wurde bisher das Addukt aus Cyanamid und Chlorwasserstoff, das im Molverhältnis 1 : 2 entsteht, in den Arbeiten von DRECHSEL³⁾, E. MULDER und J. A. R. SMT⁴⁾, A. HANTZSCH und A. VAGT⁵⁾, sowie L. A. PINK und H. C. HETHERINGTON⁶⁾ übereinstimmend als



formuliert. Über eine weitergehende Strukturaufklärung dieses Addukts wurde seither nicht berichtet.

In Übereinstimmung mit den früheren Bearbeitern⁴⁻⁶⁾ konnten wir die Bruttozusammensetzung II bestätigen. In wäßriger Lösung tritt erwartungsgemäß in Umkehrung der Bildungsreaktion Zerfall in Cyanamid und Chlorwasserstoff ein. HCl läßt sich dabei durch Titration mit NaOH gegen Methylrot als Indikator quantitativ bestimmen. Versetzt man des weiteren eine wäßrige Lösung des Addukts II sukzessive mit Silbernitratlösung, so fällt anfangs weißes Silberchlorid, zum Schluß jedoch gelbes Silbercyanamid aus.

¹⁾ M. KUHN, Teil der Dissertat., Univ. Freiburg i. Br. 1960; vgl. hierzu auch *Angew. Chem.* **72**, 462 [1960].

²⁾ *Ber. dtsch. chem. Ges.* **33**, 810, 1517 [1900].

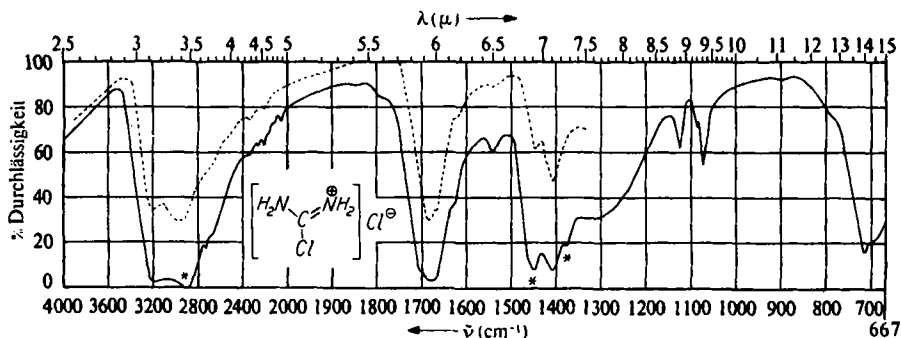
³⁾ *J. prakt. Chem.* [2] **11**, 315 [1875].

⁴⁾ *Ber. dtsch. chem. Ges.* **7**, 1634 [1874].

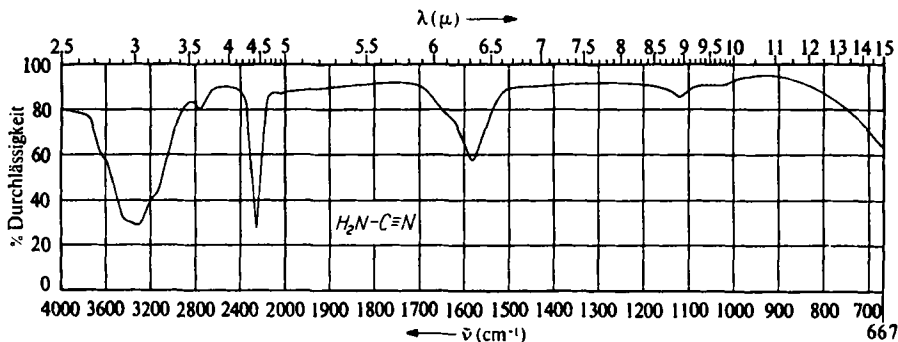
⁵⁾ *Liebigs Ann. Chem.* **314**, 366 [1901].

⁶⁾ *Ind. Engng. Chem.* **18**, 629 [1926].

Um erste Hinweise über die Struktur des Addukts II zu erhalten, haben wir das IR-Spektrum (Abbild. 1) aufgenommen und mit dem des Cyanamids ($\text{H}_2\text{N}\cdot\text{CN}$) (Abbild. 2) verglichen.



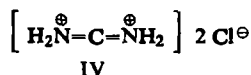
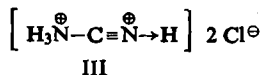
Abbild. 1. IR-Spektrum des Chlor-formamidiniumchlorids (1–15 μ).
Aufnahmetechnik: Nujol (—), Hostaflonöl (-----), • Nujolbanden



Abbild. 2. IR-Spektrum des festen Cyanamids (1–15 μ).
Aufnahmetechnik: polykrist. Film

Hieraus ergeben sich folgende Gesichtspunkte:

1. Die Nitrilbande ($\nu\text{C}\equiv\text{N}$), die im Cyanamid bei 2268 cm^{-1} beobachtet wird, fehlt im IR-Spektrum (Abbild. 1) völlig. Daher ist für das Addukt II die Struktur III auszuschließen.



2. Da im Intervall $2000\text{--}2300\text{ cm}^{-1}$ keinerlei intensive Absorptionsbanden beobachtet werden, scheidet auch die in Betracht zu ziehende Struktur IV eines symmetrisch zweifach protonierten Carbodiimid-Salzes aus. Kumulierte Doppelbindungssysteme, wie sie in Isocyanaten, $\text{R}-\text{N}=\text{C}=\text{O}$, Isothiocyanaten, $\text{R}-\text{N}=\text{C}=\text{S}$ und substituierten Carbodiimiden, $\text{R}-\text{N}=\text{C}=\text{N}-\text{R}$ vorliegen, müßten nämlich in dem angegebenen Bereich zu einer intensiven Absorption führen^{1,7,8)}.

7) J. GOUBEAU und J. REYHLING, Z. anorg. allg. Chem. 294, 96 [1958].

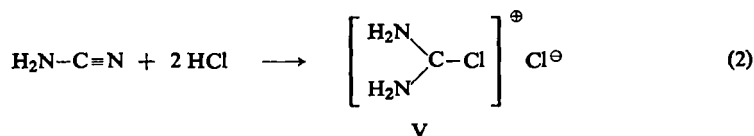
8) A. J. COSTOULAS und R. L. WERNER, Austral. J. Chem. 12, 601 [1959].

3. Dagegen findet man im IR-Spektrum, Abbild. 1, die für NH₂-Gruppen charakteristischen Absorptionsbanden:

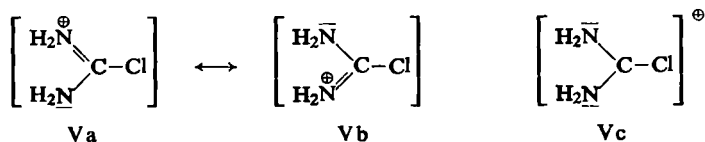
| ν NH ₂ | δ NH ₂ | ρ NH ₂ | γ NH ₂ |
|-----------------------|--------------------------|------------------------|--------------------------|
| 3185 | 1630 | 1126 | 670 |
| 2970 | 1543 | 1075 | |

4. Die Bande 716 cm⁻¹ fällt in den Erwartungsbereich für C—Cl-Schwingungen, während 1410 cm⁻¹ und 1690 cm⁻¹ C—N-Eigenschwingungen zugeordnet werden können, wenn man annimmt, daß den C—N-Bindungen infolge Bindungsausgleichs ein partieller Doppelbindungscharakter zukommt.

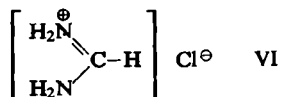
Auf Grund aller dieser Beobachtungen möchten wir für das Addukt II die Struktur eines Chlor-formamidiniumchlorids (V) annehmen:



Das Kation V läßt sich dabei eingrenzend durch die mesomeren Formen Va und Vb beschreiben. Zu ähnlichen Ergebnissen an anderen organischen Ionen sind erst kürzlich R. MECKE und Mitarbb.^{1,9)} gekommen. Die Eigenschwingungen des Kations V lassen sich am einfachsten unter Zugrundelegung der Struktur Vc zuordnen, d. h. unter der Annahme eines Bindungsausgleichs, durch den ein partieller Doppelbindungscharakter beider N—C-Bindungen zustandekommt.



Ein weiteres Argument, das wir zur Stütze unserer Strukturannahme V anführen möchten, sehen wir in der Tatsache, daß das Formamidiniumchlorid (VI), das wir nach A. PINNER¹⁰⁾ dargestellt haben, in seinen wesentlichsten spektroskopischen Grundzügen (vgl. Abbild. 3) mit dem IR-Spektrum, Abbild. 1, übereinstimmt.

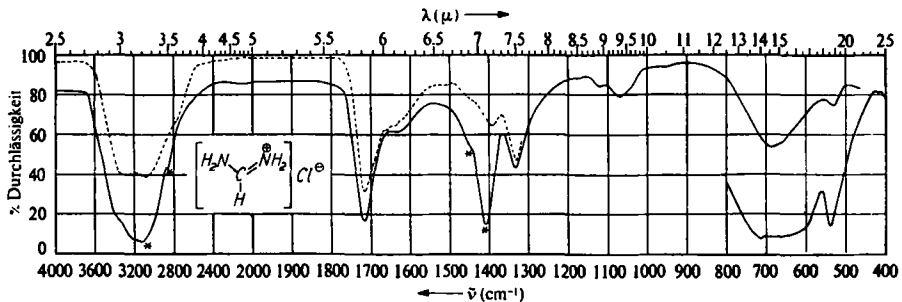


Diese Zuordnung wird schließlich erhärtet durch einen Vergleich mit den von uns an anderer Stelle untersuchten Homologen: Guanidinium-Ion [C(NH₂)₃][⊕] Acetamidinium-Ion [H₃C·C(NH₂)₂][⊕] und Harnstoff-Kation [HO·C(NH₂)₂][⊕] (s. Tab. S. 3021).

9) W. KUTZELNIGG, Dissertat. Univ. Freiburg i. Br. 1960.

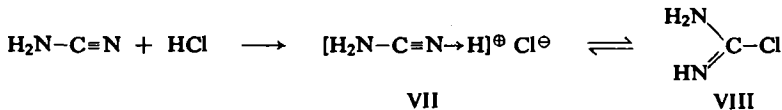
10) Ber. dtsh. chem. Ges. 16, 352 1643 [1883].

Es darf daher angenommen werden, daß bei den Reaktionen (1), (2) und bei der Pinner'schen Formamidinsynthese¹⁰⁾ der Nitrilstickstoff mit seinem freien Elektronen-paar jeweils als Protonenacceptor fungiert. Bei der Reaktion (2) würde sich demnach



Abbild. 3. IR-Spektrum des Formamidiniumchlorids (1–25 μ).
Aufnahmetechnik: Nujol (—), Hostaflonöl (-----), * Nujolbanden

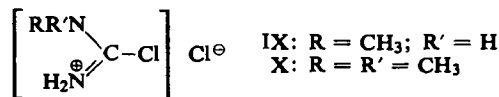
primär das Nitriliumsalz VII bilden; dieses sollte nach F. KLAGES¹¹⁾ in einem Tautomerie- bzw. Dissoziationsgleichgewicht mit den entsprechenden Amidinen stehen:



Chlorformamidin (VIII), das Imid des Carbamidsäurechlorids („Harnstoffchlorids“), ist basisch genug, um eine zweite Molekel HCl zum Chlor-formamidiniumchlorid (V) zu addieren, dessen eben und zudem symmetrisch gebautes Kation gemäß $\text{Va} \leftrightarrow \text{Vb} \leftrightarrow \text{Vc}$ mesomeriestabilisiert ist.

In durchaus gleicher Weise wie HCl läßt sich auch HBr an Cyanamid anlagern, wobei entsprechend das Brom-formamidiniumbromid gebildet wird.

Desgleichen unterliegen auch alkylierte Cyanamide dieser Reaktion. Aus Methylcyanamid und Dimethylcyanamid entstehen bei der Einwirkung von HCl das *N*-Methyl-chlor-formamidiniumchlorid (IX) bzw. *N,N*-Dimethyl-chlor-formamidiniumchlorid (X):



Die Verbindungen IX und X besitzen ähnliche chemische Eigenschaften wie V; vor allem zerfallen sie wiederum in wäßriger Lösung in Umkehrung der Bildungsreaktion in die Ausgangskomponenten.

Ergänzend hierzu sei erwähnt, daß G. FODOR¹²⁾ bei der Hydrierung von Alkyl- und Phenylcyanamid in Gegenwart starker Säuren gleichfalls Formamidiniumsalze erhalten konnte:

¹¹⁾ Lehrbuch der organischen Chemie I, 1, S. 348, Walter de Gruyter & Co., Berlin 1952.

¹²⁾ Acta chim. Acad. Sci. hung. 5, 375 [1955].

Zum Unterschied von der Reaktion (2) wird hier die halbe Menge HY, dafür aber zusätzlich Wasserstoff addiert; (3) führt zu Salzen des Formamidins, also Ameisensäurederivaten, (2) dagegen zu Salzen des Chlor-formamidins (V), die Kohlensäurederivate sind.



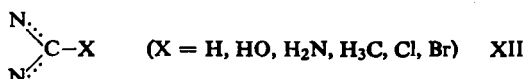
R = Alkyl oder Phenyl
R' = H
X[⊖] = Chlorid, Pikrat, Pikrolonat

XI

ZUORDNUNG DER EIGENSCHWINGUNGEN

Für die Zuordnung der Eigenschwingungen des substituierten und nicht substituierten Formamidinium-Kations wurden vor allem die jeweiligen Hexachlorostannate herangezogen. W. KUTZELNIGG und R. MECKE^{9,13)} fanden nämlich Hexachlorostannate oder Hexachloroantimonate geeigneter als die Hydrochloride, da sie infolge wesentlich geringerer Wechselwirkung zwischen Kation und Anion bedeutend schärfere IR-Absorptionsbanden liefern. Hinzu kommen als weitere Vorteile, daß die Hexachlorostannate meist besser kristallisieren, schwerlöslicher und weniger hygroskopisch sind als die entsprechenden Hydrochloride und daß diese komplexen Anionen in dem untersuchten Spektralbereich selbst nicht absorbieren (vgl. Abbild. 4).

Unter der Annahme, daß das Formamidinium-Kation (V) eben gebaut ist und infolge Bindungsausgleichs zwei gleichwertige N—C-Bindungen mit partiellem Doppelbindungscharakter besitzt, lassen sich die Eigenschwingungen des Molekülskeletts zuordnen.



XII besitzt sodann C_{2v}-Symmetrie. Insgesamt sind 3 N—6 = 6 Eigenschwingungen des Skeletts zu erwarten und zwar

| | | |
|------------------------------------------------------------|---|------------------------|
| 3 symmetr. Eigenschwingungen der Klasse A ₁ | } | in der Molekülebene |
| 2 antisymmetr. Eigenschwingungen der Klasse B ₁ | | |
| 1 Deformationsschwingung (Γ) der Klasse B ₂ | | |

Die Eigenfrequenzen für das Molekülskelett XII sind in Abbild. 5 und in der Tabelle zusammengestellt. Diese ist ferner ergänzt durch die charakteristischen Eigenfrequenzen der NH₂-Gruppen, die man leicht von den Skelettfrequenzen unterscheiden kann.

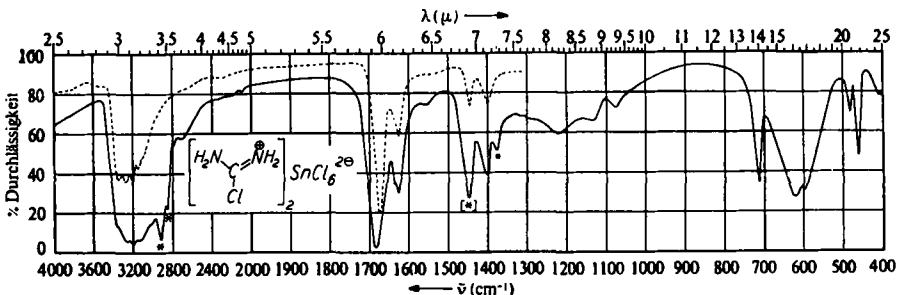
Die Deformationsfrequenzen (Δ; A₁ B₁) dürften für X = Br wesentlich unterhalb von 400 cm⁻¹ liegen, so daß eine Beobachtung mit Hilfe eines KBr-Prismas nicht mehr möglich war.

¹³⁾ R. MECKE und W. KUTZELNIGG, Spectrochim. Acta [Roma] 16, 1216, 1225 [1960]; 16, 1225, 1230 [1960].

Die Eigenfrequenzen des substituierten Formamidinium-Kations $[X \cdot C(NH_2)_2]^{\oplus}$. Die Werte für $X = H, HO, H_2N, H_3C, Cl$ gelten für die betr. Hexachlorostannate, $X = Br$ für das Hydrobromid, bei dem ebenfalls geringe innere Wasserstoffbrückenbindung vorliegt (Aufnahmetechnik: fest in Nujol bzw. Hostafionöl, 1–25 μ)

| Symm.-Klasse | H- | HO- | H ₂ N- | H ₃ C- | Cl- | Br | Zuordnung | H ₂ N·CN |
|-------------------------------|-----------|-----------|-------------------|-------------------|-----------|-----------|--------------------------|---------------------|
| B ₁ | 1720 (10) | 1700 (10) | 1670 (8) | 1690 (10) | 1680 (10) | 1678 (10) | ω_a CN | 2268 (7) |
| A ₁ | 1410 (9) | 1558 (9) | | | | | | |
| A ₁ | 3035 (1) | 1012 (8) | 1010 (1) | 880 (1) | 716 (6) | 560 (4) | ω CX | 926 (0) |
| A ₁ | 525 (4) | 540 (?) | 540 (0) | 535 (4) | 480 (3) | ? | Δ NCN | 510 (0) |
| B ₁ | 1366 (6) | 590 (?) | | | | | | |
| B ₂ | 1060 (7) | 740 (2) | 720 (1) | 705 (3) | 594 (7) | 395 (7) | Γ | — |
| A ₁ B ₁ | 3419 | 3430 | 3462 | 3454 | 3345 | 3195 | ν NH ₂ | 3401 |
| | 3252 | 3345 | 3360 | 3395 | 3195 | 3044 | ν NH ₂ | 3300 |
| A ₁ | 1629 | 1650 | 1667 | 1650 | 1631 | 1610 | δ NH ₂ | 1585 |
| B ₁ | 1567 | 1555 | 1577 | 1565 | 1553 | 1539 | δ NH ₂ | — |
| A ₁ | 1110 | 1130 | 1131 | 1145 | 1126 | ? | ρ NH ₂ | 1123 |
| B ₁ | 1030 | ? | ? | 1085 | 1075 | 1068 | ρ NH ₂ | — |
| B ₂ | 595 | 510 | 519 | 620 | 612 | 660 | γ NH ₂ | — |

Die IR-Spektren der Hexachlorostannate ($X = H, Cl$) weisen gegenüber den entsprechenden Hydrochloriden (vgl. Abbild. 1 und Abbild. 4) wesentlich geringere Assoziationseffekte auf: vor allem werden die für NH₂-Gruppen charakteristischen Absorptionsbanden schärfer und bis zu 100 cm^{-1} kurzwellig verschoben (ν NH₂, δ NH₂, ρ NH₂). Dagegen wird die von Natur aus bei kristallisierten Substanzen sehr diffuse γ NH₂-Bande etwas schärfer, dafür jedoch um 50–100 cm^{-1} langwellig verschoben.

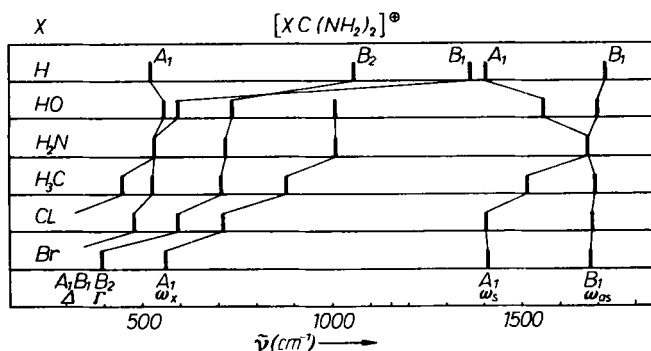


Abbild. 4. IR-Spektrum des Chlor-formamidinium-hexachlorostannats (1–25 μ).
Aufnahmetechnik: Nujol (—), Hostafionöl (-----), • Nujolbanden

Infolge der bei den Hexachlorostannaten im Vergleich zu den Hydrochloriden nur noch geringen Assoziation zwischen den NH₂-Gruppen des Kations und dem Anion sind auch die Absorptionsbanden im Intervall 3000–3500 cm^{-1} erheblich schärfer ausgeprägt und besitzen eine geringere Halbwertsbreite. Man beobachtet zwar nach wie vor nur zwei von den vier zu erwartenden NH₂-Frequenzen (ν NH₂), weil die dritte, in den Hexachlorostannaten neu auftretende Bande (3339 cm^{-1} bei $X = H$; 3257 cm^{-1} bei $X = Cl$) besser einer Ober- bzw. Kombinationsschwingung zuzuordnen ist.

Während man für $X = H$ die antisymmetrische N–C-Frequenz (ω_a N–C) bei 1715 bzw. 1727 cm^{-1} beobachtet, verringert sich dieselbe Frequenz bei $X = Cl$ und

$X = \text{Br}$ auf 1679 cm^{-1} bzw. 1678 cm^{-1} . Daraus kann geschlossen werden, daß im Formamidinium-Kation ($X = \text{H}$) der Bindungsausgleich nicht so stark ausgeprägt ist wie im Chlor- bzw. Brom-formamidinium-Kation ($X = \text{Cl}, \text{Br}$). Dies ist ver-



Abbild. 5. Eigenfrequenzen des substituierten Formamidinium-Kations $[\text{X} \cdot \text{C}(\text{NH}_2)_2]^{\oplus}$

ständig, weil die Halogensubstituenten mit ihren freien Elektronenpaaren im Gegensatz zum Wasserstoffatom wahrscheinlich in die Gesamtmesomerie des Kations mit einbezogen werden.

Die IR-Spektren von I, IX und X sind dagegen wesentlich komplizierter, so daß die Zuordnung der Eigenschwingungen z. T. unsicher bleibt und weitere Untersuchungen erforderlich macht.

Dem VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE, Fonds der Chemie, danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Chlor-formamidiniumchlorid: In eine Lösung von Cyanamid in Äther wird bei Raumtemperatur solange *Chlorwasserstoff* eingeleitet, bis sich der abgeschiedene weiße, feinkristalline Niederschlag nicht mehr vermehrt. Man saugt ab und trocknet im Exsikkator über KOH.

Dieselbe Substanz erhält man in gleicher Reinheit, wenn man festes Cyanamid mit der gerade zur Lösung ausreichenden Menge konz. Salzsäure übergießt. Im Exsikkator kristallisiert dann gleichfalls *Chlor-formamidiniumchlorid* aus. Dieses zerfällt in wäßriger Lösung wieder in Cyanamid und HCl; der letztere läßt sich durch Titration mit NaOH gegen Methylrot quantitativ bestimmen: 13.1 mg Chlor-formamidiniumchlorid verbrauchten 4.55 ml $n/20$ NaOH, entspr. 8.30 mg HCl. Für $\text{CH}_4\text{Cl}_2\text{N}_2$ ber. 63.60% HCl, gef. 63.46% HCl.

N-Methyl-chlor-formamidiniumchlorid, *N,N-Dimethyl-chlor-formamidiniumchlorid* und *Brom-formamidiniumbromid* lassen sich in prinzipiell gleicher Weise darstellen.

Die Hexachlorostannate des Formamidins und seiner Derivate lassen sich aus den konzentrierten, salzsauren Lösungen der betreffenden Hydrochloride durch Zugabe der berechneten Menge Hexachlorozinn(IV)-säure erhalten. Sie kristallisieren leicht aus diesen Lösungen im Exsikkator aus. Im Gegensatz zum Formamidiniumchlorid ist das entsprechende Hexachlorostannat nicht hygroskopisch.

Für die Aufnahme der IR-Spektren standen uns die beiden Prismenspektrometer Modell 21 (NaCl-Prisma) und Modell 137 (KBr-Prisma) der Firma Perkin-Elmer zur Verfügung.