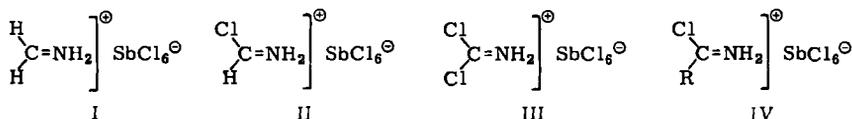


ECKHARD ALLENSTEIN und ARMIN SCHMIDT¹⁾Über die Reaktion von Cyanwasserstoff mit
Antimon(V)-chlorid und Chlorwasserstoff

Aus dem Laboratorium für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart
(Eingegangen am 22. Februar 1964)

Durch Umsetzung des 1:1-Addukts aus Cyanwasserstoff und Antimon(V)-chlorid mit Chlorwasserstoff und Deuteriumchlorid wurde versucht, das Formimidiumchlorid-hexachloroantimonat(V) (II) und die entsprechende *N*-deuterierte Verbindung darzustellen. Die Reaktionsprodukte besaßen die erwartete Zusammensetzung und II bildete mit Äthanol in hoher Ausbeute Formimidium-äthylester-hexachloroantimonat(V) (VIII). Im Gegensatz zu den übrigen Teilen der IR-Spektren zeigten sich im Intervall 1500–1700/cm Unstimmigkeiten gegenüber der Erwartung für II und *N*-deuteriertes II. Trotzdem muß auf Grund der Ergebnisse die Bildung von Formimidiumchlorid-hexachloroantimonat(V) angenommen werden.

Durch Umsetzung des 1:1-Addukts aus Antimon(V)-chlorid und Methylazid mit Chlorwasserstoff war es uns vor kurzem gelungen, das Methyleniminium-hexachloroantimonat(V) (I) darzustellen²⁾, dessen Kation dem Äthylen isoster ist. Aus dem entsprechenden Chlorcyan-Addukt erhielten wir mit Chlorwasserstoff das Chlorformimidiumchlorid-hexachloroantimonat(V) (III)³⁾. Im Anschluß an diese Ergebnisse waren Versuche naheliegend, das in der folgenden systematischen Reihe zwischen I und III stehende Formimidiumchlorid-hexachloroantimonat(V) (II) darzustellen und wie I und III IR-spektroskopisch zu untersuchen.



II steht am Anfang einer in den weiteren Gliedern bereits bekannten homologen Reihe von Imidium-Salzen, die durch Umsetzung von Nitrilen mit Antimon(V)-chlorid und Chlorwasserstoff erhalten werden können. Für diese Verbindungen wurde von F. KLAGES und W. GRILL⁴⁾ die Konstitution IV vorgeschlagen, die später von uns IR-spektroskopisch bestätigt wurde⁵⁾.

In Analogie zur Darstellung der Verbindungen IV aus Nitrilen schien uns für II Cyanwasserstoff als Ausgangsprodukt geeignet. Da aber bekanntlich Cyanwasserstoff mit Chlorwasserstoff zum sogenannten Sesquichlorid der Blausäure (2 HCN · 3 HCl)

1) A. SCHMIDT, Teil der Dissertat., Techn. Hochschule Stuttgart 1964.

2) J. GOUBEAU, E. ALLENSTEIN und A. SCHMIDT, Chem. Ber. **97**, 884 [1964].

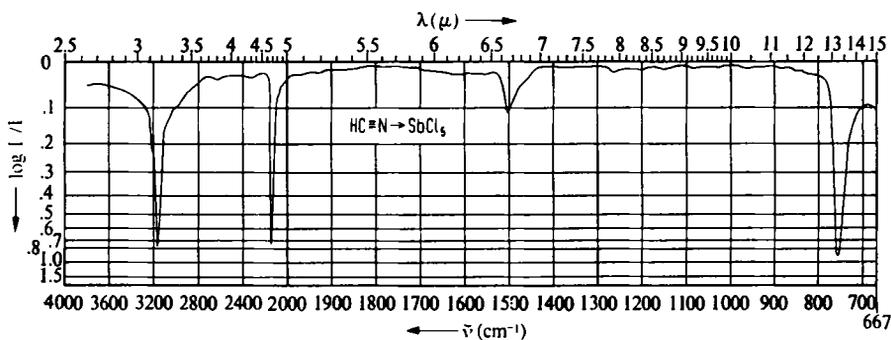
3) E. ALLENSTEIN und A. SCHMIDT, Chem. Ber. **97**, 1286 [1964].

4) Liebigs Ann. Chem. **594**, 21 [1955].

5) E. ALLENSTEIN und A. SCHMIDT, Spectrochim. Acta [London], im Druck.

dimerisiert⁶⁻⁸⁾, haben wir zunächst ein Addukt aus Cyanwasserstoff und Antimon(V)-chlorid darzustellen versucht, um es anschließend mit trockenem Chlorwasserstoff umzusetzen. Dieses Verfahren hatte sich bereits bei der Darstellung von III³⁾ bewährt, während sonst das Chlorcyan mit Halogenwasserstoffen zum Cyanursäurechlorid trimerisiert^{9,10)}.

Bisher ist lediglich ein Addukt $3 \text{ HCN} \cdot \text{SbCl}_5$ ¹¹⁾ beschrieben worden. Bei der Umsetzung von Cyanwasserstoff mit Antimon(V)-chlorid in trockenem Methylenchlorid erhielten wir dagegen ein 1:1-Addukt, dessen IR-Spektrum (Abbild. 1) in Tab. 1 mit dem von H. C. ALLEN, E. D. TIDWELL und E. K. PLYLER¹²⁾ zugeordneten IR-Spektrum des Cyanwasserstoffs verglichen wird.



Abbild. 1. IR-Spektrum des 1:1-Addukts von Antimon(V)-chlorid an Cyanwasserstoff (zwischen 3800 und 1325/cm in Hostaflonöl und zwischen 1325 und 635/cm in Nujol aufgenommen)

Tab. 1. Zuordnung der Eigenschwingungen des Cyanwasserstoffs¹²⁾ und seines Antimon(V)-chlorid-Addukts (cm⁻¹)

Zuordnung	HCN	HCN · SbCl ₅
$\nu_{\text{C-H}}$	3311 sst	3167 st
$\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$	2097 sst	2152 st
$2 \times \delta_{\text{HCN}}$	1412 m-st	1500 s-m
δ_{HCN}	712 sst	757 sst

Das IR-Spektrum des Addukts zeigt eine kurzweilige Verschiebung der Cyanvalenzabsorption gegenüber dem freien Cyanwasserstoff, die den Erwartungen für die Addition der Ansolvosäure SbCl_5 an das einzige freie Elektronenpaar am Cyanstickstoff entspricht¹³⁾. Dieser Effekt wurde bereits an einer Reihe von Additionsver-

6) L. CLAISEN und F. MATTHEWS, Ber. dtsh. chem. Ges. 16, 308 [1883].

7) L. GATTERMANN und K. SCHNITZSPAHN, Ber. dtsh. chem. Ges. 31, 1770 [1898].

8) L. E. HINKEL und R. P. HULLIN, J. chem. Soc. [London] 1949, 1033.

9) A. HANTZSCH und L. MAL, Ber. dtsh. chem. Ges. 28, 2466 [1895].

10) A. PERRET und R. PERROT, Bull. Soc. chim. France [5] 7, 743 [1940].

11) L. KLEIN, Liebigs Ann. Chem. 74, 87 [1850].

12) J. chem. Physics 25, 302 [1956].

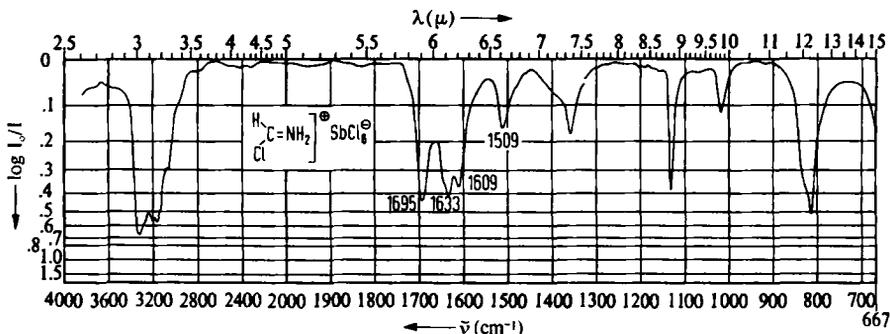
13) A. TEREININ, W. FILIMONOW und D. BYSTROW, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 62, 180 [1958].

bindungen zwischen Ansoivosäuren und Nitrilen beobachtet¹⁴⁻¹⁶. Bemerkenswert ist außerdem die langwellige Verschiebung der C—H-Valenzabsorption bei Bildung der Additionsverbindung.

Beim Einleiten trockenen Chlorwasserstoffs in die Lösung des 1:1-Addukts $\text{HCN} \cdot \text{SbCl}_5$ in Methylenchlorid¹⁷ fiel ein farbloser kristalliner Niederschlag aus. Die Analyse ergab, daß das Addukt den Erwartungen entsprechend zwei Moll. Chlorwasserstoff aufgenommen hatte. Auf Grund der analogen Reaktion bei der Bildung des Chlorformimidiumchlorid-hexachloroantimonats(V) (III)³ war es naheliegend, die Konstitution II für das Reaktionsprodukt anzunehmen.

Das IR-Spektrum dieses Produkts (Abbild. 2) entsprach etwa den Erwartungen für das Formimidiumchlorid-hexachloroantimonat(V) (II) (s. Tab. 2). Nur im Bereich 1500—1700/cm steht das Auftreten von vier Banden bei 1695, 1633, 1609 und 1509/cm im Widerspruch zu Konstitution II. Das Formimidiumchlorid-Kation dürfte im genannten Bereich nur zwei Absorptionen zeigen, bei denen es sich um die der stark miteinander koppelnden C=N-Valenz- und δ_{NH_2} -Deformationsschwingung handeln dürfte.

Bei Variation der Reaktionsbedingungen, insbesondere der Temperatur, ergab sich weder eine Änderung der analytischen Zusammensetzung der Reaktionsprodukte noch der Anzahl oder relativen Intensität der IR-Absorptionsbanden. Es war daher nicht anzunehmen, daß die überzähligen Banden durch Verunreinigungen an Zersetzungs- oder Nebenreaktionsprodukten verursacht werden, da ein immer konstant bleibender Anteil davon am Gesamtprodukt unwahrscheinlich ist.



Abbild. 2. IR-Spektrum von Formimidiumchlorid-hexachloroantimonat(V) (II) (aufgenommen zwischen 3800 und 1325/cm in Hostaflonöl und zwischen 1325 und 278/cm in Nujol)

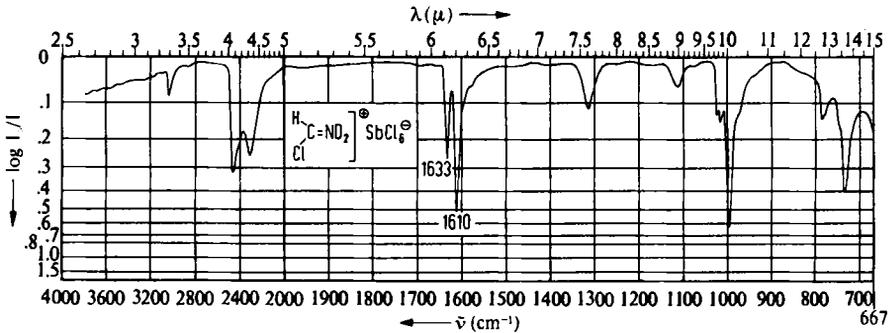
Bei der Umsetzung des Addukts $\text{HCN} \cdot \text{SbCl}_5$ in Methylenchlorid mit Deuteriumchlorid bildete sich ebenfalls ein kristalliner Niederschlag, dessen analytische Zusammensetzung dem $[N,N\text{-d}_2]\text{Formimidiumchlorid-hexachloroantimonat(V)}$ genau entsprach. Das IR-Spektrum (Abbild. 3) stimmte ebenfalls etwa überein mit den Erwartungen für N,N -deutrieretes II (s. Tab. 2), nur im Intervall 1500—1700/cm zeigte

14) H. J. COERVER und C. CURRAN, J. Amer. chem. Soc. 80, 3522 [1958].

15) L. BROWN und M. KUBOTA, J. Amer. chem. Soc. 83, 4175 [1961].

16) H. A. BRUNE und W. ZEIL, Z. Naturforsch. 16a, 1251 [1961].

17) Die Löslichkeit von $\text{HCN} \cdot \text{SbCl}_5$ in Methylenchlorid beträgt bei 20° 7.2 g in 100 ccm. Bei der Darstellung muß daher in entsprechend konzentrierter Lösung gearbeitet und nach der Umsetzung gekühlt werden.



Abbild. 3. IR-Spektrum von $[N,N\text{-}d_2]$ Formimidiumchlorid-hexachloroantimonat(V) (entspr. II)

Tab. 2. Zuordnung der IR-Absorptionsbanden des Methyleniminium- (I)²⁾, Formimidiumchlorid- (II) und Chlorformimidiumchlorid-hexachloroantimonats(V) (III)³⁾ sowie der entsprechenden $[N\text{-}d]$ - und $[N,N\text{-}d_2]$ -Salze

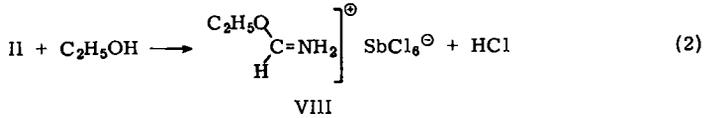
Kationen der Hexachloroantimonate(V)	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C}=\text{NH}_2^+ \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C}=\text{NHD}^+ \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{C}=\text{NH}_2^+ \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{C}=\text{ND}_2^+ \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{C}=\text{NH}_2^+ \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{C}=\text{ND}_2^+ \\ \\ \text{Cl} \end{array}$
ν_{NH}	3323 st 3250 st *) 3187 st	3250 sst 3117 m **)	3295 st-sst 3188 st-sst 3135 st-sst ***)	—	3241 st 3095 sst	—
ν_{CH}	3002 ss	2997 ss	3055 m	3056 s	—	—
ν_{ND}	—	2414 st	—	2485 m-st 2330 m	—	2445 sst 2298 sst
$\delta_{\text{NH}_2/\text{NC}=\text{N}}$	1693 m-st 1534 m-st	1668 s	1695 st 1633 m-st 1609 m-st 1509 s-m	1633 st 1610 sst	1659 m-st 1566 m	1594 sst
δ_{NHD}	—	1448 sst	—	—	—	—
$\delta_{\text{CH}_2/\text{CH}}$	1420 s-m	1425 Sch	1352 s-m	1314 s-m	—	—
ρ_{NH_2}	?	—	1128 st-sst	—	1247 m-st	—
ρ_{CH_2}	1111 s-m	1111 s-m	—	—	—	—
δ_{ND_2}	—	—	—	1110 s	—	1113 sst
$\gamma_{\text{CH}_2/\text{NCH}}$	1024 ss	1003 s-m	1015 s-m	1020 s-m 1012 s-m	—	—
ρ_{ND_2}	—	—	—	997 sst	—	765 sst
γ_{NH_2}	908 sst	—	812 sst	—	784 st	—
γ_{NHD}	—	777 st	—	—	—	—
γ_{ND_2}	—	—	—	734 st	—	639 st
$\nu_{\text{CCl asymm.}}$	—	—	669 m	648 st	882 sst 634 st	812 m-st 617 sst
$\nu_{\text{CCl symm.}}$	—	—	—	—	—	—
Gerüstdeformationen	—	—	446 st	CsBr nicht aufgenommen	541 m-st 419 m-st	509 st 393 m

*) Evtl. Kombinationsschwingung $1693 + 1534 = 3227/\text{cm}$.

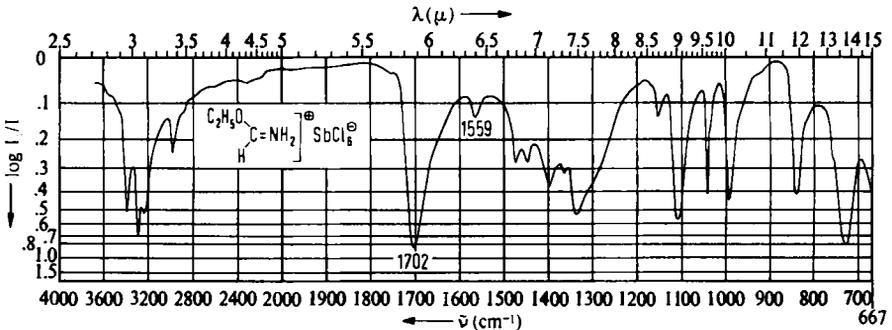
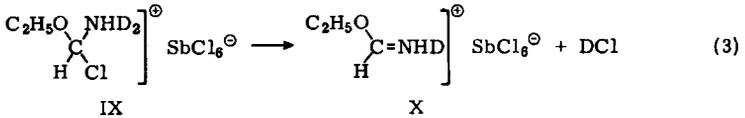
***) Evtl. Kombinationsschwingung $1668 + 1448 = 3116/\text{cm}$.

***) Evtl. Kombinationsschwingung $1633 + 1509 = 3142/\text{cm}$.

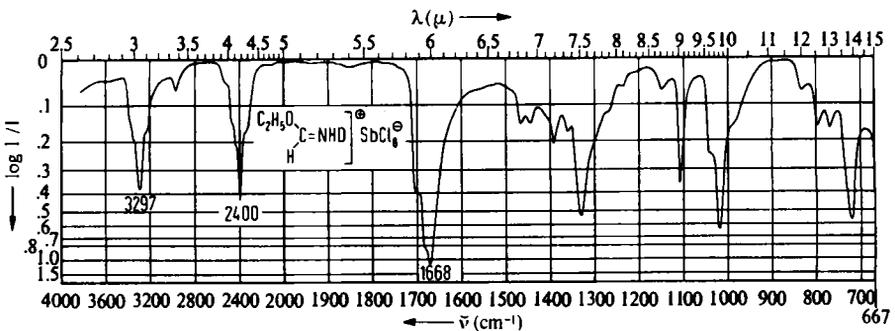
leichter Erwärmung und Chlorwasserstoff-Entwicklung für kurze Zeit klare Lösungen, aus denen sich anschließend farblose Kristalle abschieden. Die Analyse ergab, daß sich unserer Vorstellung über die Reaktion von II mit Äthanol entsprechend mit einer Ausbeute von 93,4% das Formimidium-äthylester-hexachloroantimonat(V) (VIII) gebildet hatte (2). Das IR-Spektrum (Abbild. 4) zeigte in Übereinstimmung mit den Erwartungen im Intervall 1500–1700/cm zwei Banden bei 1702 und 1559/cm (δ_{NH_2} und $\nu_{\text{C=N}}$).



Bei der entsprechenden Umsetzung von $\text{HCN} \cdot 2\text{DCl} \cdot \text{SbCl}_5$ bildet sich vornehmlich das *N*-monodeuterierte Formimidium-äthylester-hexachloroantimonat(V) (X). Dessen Bildung läßt die Schlußfolgerung zu, daß die Reaktion über einen Additions-Eliminierungs-Mechanismus verläuft, wobei sich aus der Zwischenverbindung IX Deuteriumchlorid mit etwa doppelt so großer Wahrscheinlichkeit abspaltet wie Chlorwasserstoff.



Abbild. 4. IR-Spektrum des Formimidium-äthylester-hexachloroantimonats(V) (VIII)



Abbild. 5. IR-Spektrum des durch Nebenprodukte verunreinigten [N-d]Formimidium-äthylester-hexachloroantimonats(V) (X)

Das IR-Spektrum von X zeigt an charakteristischen Banden neben ν_{NH} bei 3297 und ν_{ND} bei 2400/cm im Bereich 1500–1700/cm eine intensive Absorption bei 1668/cm, die $\nu_{\text{C=N}}$ zuzuordnen ist. Die Schulter bei 1702/cm dürfte eine Bande des ebenfalls in geringer Menge entstandenen undeutierten VIII sein, das in dieser Lage seine intensivste Absorption besitzt.

Auf Grund dieser Ergebnisse und der vorangegangenen Überlegungen sind wir trotz der Unstimmigkeiten in den IR-Spektren der Ansicht, daß es sich bei den Reaktionsprodukten des Addukts $\text{HCN} \cdot \text{SbCl}_5$ mit Chlorwasserstoff und Deuteriumchlorid um Formimidiumchlorid-hexachloroantimonat(V) der Konstitution II handelt. In Tab. 2 wird versucht, die in den Spektren beobachteten Banden den Eigenschwingungen des Formimidiumchlorid- und $[\text{N.N-d}_2]$ Formimidiumchlorid-Kations zuzuordnen. Außerdem werden die Spektren mit denen der ähnlichen Methyleniminium- und Chlorformimidiumchlorid-hexachloroantimonat(V) (I und III) verglichen. Eine Erklärung der Verdopplung der Bandenzahl im Intervall 1500–1700/cm (Abbild. 2 und 3) durch FERMI-Resonanz ist nicht möglich, da es an geeigneten Ober- oder Kombinationschwingungen von in den Spektren sichtbaren Banden fehlt. Es bleibt deshalb nur noch die Möglichkeit, die Verdopplung der Bandenzahl im genannten Bereich durch den Kristallfeldeffekt zu deuten.

Wir danken Herrn Professor Dr. J. GOUBEAU für die Unterstützung dieser Arbeit und sind ihm sowie Herrn Professor Dr. H. J. BECHER für wertvolle Hinweise sehr zu Dank verpflichtet. Außerdem danken wir der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT für apparative Hilfe.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Für die IR-Aufnahmen stand uns ein Perkin-Elmer-Spektrometer Modell 21 zur Verfügung, das im NaCl-Bereich linear in Wellenzahlen, im CsBr-Bereich hingegen linear in Wellenlängen registrierte.

1. *1:1-Addukt von Antimon(V)-chlorid an Cyanwasserstoff*: Zu einer Lösung von 2.7 g Cyanwasserstoff (0.10 Mol) in 100 ccm trockenem Methylenchlorid wurde bei Raumtemperatur eine Lösung von 31 g Antimon(V)-chlorid (0.104 Mol) in 20 ccm Methylenchlorid gegeben. Unter leichter Erwärmung bildete sich ein farbloser feinkristalliner Niederschlag, der unter Feuchtigkeitsausschluß abfiltriert und i. Vak. (Quecksilber-Diffusionspumpe) getrocknet wurde. Die Ausb. von 23.2 g (71.2% d. Th.) konnte durch Kühlung nach der Umsetzung und durch Filtration in der Kälte erhöht werden. Die analytische Untersuchung erfolgte durch potentiometrisch-argentometrische Chlorid- und nach Reduktion mit schwefliger Säure durch jodometrische Antimon-Bestimmung.

CHCl_3NSb (326.1) Ber. Cl 54.37 Sb 37.34 Gef. Cl 54.48 Sb 37.39

2. *Formimidiumchlorid-hexachloroantimonat(V) (II)*: In gesättigte Lösungen des Addukts $\text{HCN} \cdot \text{SbCl}_5$ in Methylenchlorid (bei Raumtemperatur 7.2 g in 100 ccm) wurde bei -40° , 0° , Raumtemperatur und $+42^\circ$ trockener Chlorwasserstoff eingeleitet. Hierbei schied sich langsam ein farbloser kristalliner Niederschlag ab, der nach Abfiltrieren unter Feuchtigkeitsausschluß mehrmals mit Methylenchlorid gewaschen und anschließend i. Vak. getrocknet wurde. Bei Raumtemperatur betrug die Ausb. 8.4 g (95.7% d. Th.). Die Analyse dieses Produktes:

$\text{CH}_3\text{Cl}_7\text{NSb}$ (399.0) Ber. Cl 62.20 Sb 30.52 Gef. Cl 62.30 Sb 30.62

Die bei den anderen Temperaturen dargestellten Produkte besaßen dieselbe Zusammensetzung. Auch ein durch Zugabe einer Lösung von Cyanwasserstoff in Methylenchlorid zu einer mit Chlorwasserstoff gesättigten Lösung von Antimon(V)-chlorid im gleichen Lösungsmittel erhaltenes farbloses, kristallines Produkt erwies sich mit den zuvor dargestellten Verbindungen analytisch identisch. Alle Reaktionsprodukte ergaben außerdem übereinstimmende IR-Spektren.

3. *[N,N-d₂]Formimidiumchlorid-hexachloroantimonat(V)* (entspr. II): Das Addukt $HCN \cdot SbCl_5$ wurde analog zur Darstellung von II mit *Deuteriumchlorid* in trockenem Methylenchlorid umgesetzt. DCI erhielten wir aus wasserfreiem Aluminiumchlorid mit schwerem Wasser.

CHD_2Cl_7NSb (401.0) Ber. Cl 61.89 Sb 30.36 Gef. Cl 61.92 Sb 30.33

4. *Formimidium-äthylester-hexachloroantimonat(V)* (VIII): Zur Suspension von 10.0 g II (25 mMol) in 450 ccm trockenem Methylenchlorid wurde unter starkem Rühren rasch eine Lösung von 1.50 ccm absol. *Äthanol* (26 mMol) in 20 ccm Methylenchlorid gegeben, worauf sich das Salz unter leichter Erwärmung und Chlorwasserstoff-Entwicklung löste. Die kurz darauf beginnende Abscheidung farbloser Kristallplättchen wurde nach einiger Zeit durch Kühlung auf -30° vervollständigt. Anschließend filtrierte man in der Kälte unter Feuchtheitsausschluß und trocknete i. Vak. Ausb. 9.56 g (93.4% d. Th.).

$C_3H_8Cl_6NOSb$ (408.6) Ber. Cl 52.07 Sb 29.80 Gef. Cl 52.12 Sb 29.55

IR-Spektrum in Hostafion (3800–1325/cm) und Nujol (1325–635/cm) im NaCl-Bereich: 3395 st, 3290 st, 3235 st, 2985 s-m, 1702 sst, 1559 s, 1471 s-m, 1447 s-m, 1396 m, 1365 ss, 1337 m, 1151 s-m, 1107 st, 1041 m-st, 990 m-st, 839 m-st, 723 st.

Bei der analogen Umsetzung einer geringen Menge *[N,N-d₂]Formimidiumchlorid-hexachloroantimonats(V)* mit absol. *Äthanol* in Methylenchlorid bildeten sich ebenfalls farblose Kristallplättchen, die wir ohne Analyse vollständig zu folgender IR-Aufnahme verbrauchten: 3297 m-st, 2970 s, 2400 m-st, 1700 Sch, 1668 sst, 1467 s-m, 1443 s-m, 1394 m, 1363 s-m, 1332 m-st, 1147 s, 1107 m-st, 1017 st, 792 s-m, 768 s-m, 723 st.