

Eckhard Allenstein, Armin Schmidt und Volker Beyl<sup>1)</sup>

## Zur Struktur der „Sesquihalogenide der Blausäure“

Aus dem Laboratorium für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart

(Eingegangen am 12. Juli 1965)

IR-Spektren der Sesquihalogenide der Blausäure mit der Zusammensetzung  $2\text{HCN} \cdot 3\text{HCl}$ ,  $2\text{HCN} \cdot 2\text{HCl} \cdot \text{HBr}$  und  $2\text{HCN} \cdot 3\text{HBr}$ , der 1:1-Addukte aus dem Sesquichlorid der Blausäure und Antimon(V)-chlorid bzw. Aluminiumchlorid sowie IR-Spektren volldeuterierter Derivate einiger dieser Verbindungen wurden aufgenommen. Von den bisher diskutierten Strukturannahmen der Sesquihalogenide der Blausäure ließen sich durch Analyse des Bereichs 1300–3800/cm der IR-Spektren die Strukturen **1**, **3** und **4** ausschließen, während sich weitgehende Übereinstimmung mit der Struktur **2** ergab. Die Isolierung von *N*-Formylformamidinium-bromid und Dimethylsulfid-dibromid bei der Umsetzung des Sesquibromids der Blausäure mit Dimethylsulfoxid bestätigt die Struktur **2** auch auf chemischem Wege. Bei Aminolyse des *N*-Formylformamidinium-bromids mit Ammoniak bzw. Dimethylamin bildete sich Formamidinium-bromid und Formamid bzw. Dimethylformamid. Außerdem wurde versucht, den Verlauf der Hydrolyse des Sesquichlorids der Blausäure zu klären.

Seit Claisen und Matthews<sup>2)</sup> die von Gautier und Gal<sup>3)</sup> erstmals beobachteten, farblosen und kristallinen Reaktionsprodukte von Cyanwasserstoff mit Chlor- oder Bromwasserstoff als sogenannte „Sesquihalogenide der Blausäure“ der Zusammensetzung  $2\text{HCN} \cdot 3\text{HX}$  (X = Cl oder Br) identifiziert haben, ist die Struktur dieser Verbindungen recht unterschiedlich interpretiert worden.

Zunächst nahmen Claisen und Matthews<sup>2)</sup> und später auch Nef<sup>4)</sup> an, daß es sich um Formimidhalogenid-Halogenwasserstoff-Komplexe der Form **1** handle. Untersuchungen von Gattermann und Schnitzspahn<sup>5)</sup> sowie von Dains<sup>6)</sup> haben dagegen wahrscheinlich gemacht, daß *N*-Dihalogenmethylformamidinium-halogenide (**2**) vorliegen. Diese Struktur hält neuerdings Jentzsch<sup>7)</sup> wiederum für die wahrscheinlichste, nachdem ihm die Darstellung und Strukturaufklärung von *N,N'*-dialkylsubstituierten Derivaten des *N*-Dichlormethylformamidinium-chlorids gelang. Außerdem ist von Hinkel und Mitarbb.<sup>8, 9)</sup> eine **2** ähnliche, aber nicht salzartige Struktur **3** vorgeschlagen

1) V. Beyl, Diplomarbeit, Techn. Hochschule Stuttgart 1965.

2) L. Claisen und F. Matthews, J. chem. Soc. [London] **41**, 264 (1882) und Ber. dtsh. chem. Ges. **16**, 308 (1883).

3) A. Gautier und H. Gal, Liebigs Ann. Chem. **138**, 36 (1866).

4) J. U. Nef, Liebigs Ann. Chem. **270**, 303 (1892).

5) L. Gattermann und K. Schnitzspahn, Ber. dtsh. chem. Ges. **31**, 1770 (1898).

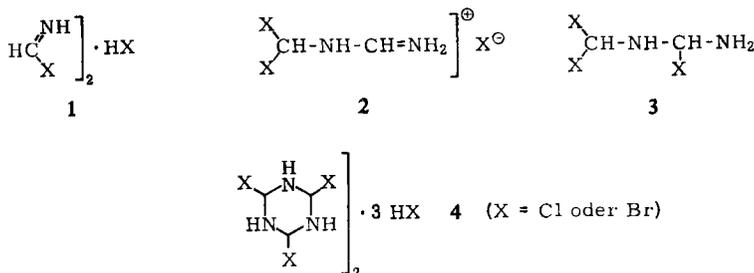
6) F. B. Dains, Ber. dtsh. chem. Ges. **35**, 2496 (1902).

7) W. Jentzsch, Chem. Ber. **97**, 1361 und 2755 (1964).

8) L. E. Hinkel und R. P. Hullin, J. chem. Soc. [London] **1949**, 1033.

9) L. E. Hinkel und G. H. R. Summers, J. chem. Soc. [London] **1952**, 2813.

worden, und schließlich haben *Grundmann* und *Kreutzberger*<sup>10)</sup> angenommen, daß es sich um stöchiometrisch eigenartig zusammengesetzte halogenwasserstoffsäure Salze des 2.4.6-Trihalogen-hexahydro-s-triazins (4) handele.



Nachdem wir vor kurzem durch Umsetzung von Cyanwasserstoff mit Antimon(V)-chlorid und Chlorwasserstoff das Formimidiumchlorid-hexachloroantimonat(V) dargestellt haben<sup>11)</sup>, lag es nahe, daß auch wir uns mit der Strukturuntersuchung der Sesquihalogenide der Blausäure befaßten.

Das Sesquichlorid der Blausäure und sein volldeutertes Derivat wurde in Anlehnung an das von *Claisen* und *Matthews*<sup>2)</sup> beschriebene Darstellungsverfahren für Sesquihalogenide durch Einleiten überschüssigen Chlorwasserstoffs oder Deuteriumchlorids in absol. äther. Cyanwasserstoff-Lösungen erhalten. Durch Rühren von Aufschlämmungen beider Verbindungen in Lösungen überschüssigen Antimon(V)-chlorids in Methylenchlorid ließen sich Produkte darstellen, die pro Formeleinheit 2HCN·3HCl oder 2DCN·3DCl ein Mol. Antimon(V)-chlorid enthielten. Bisher war nur ein entsprechendes Aluminiumchlorid-Addukt der Zusammensetzung 2HCN·3HCl·AlCl<sub>3</sub> bekannt<sup>12)</sup>, das wir durch Umsetzung des Sesquichlorids der Blausäure mit Aluminiumchlorid im Molverhältnis 1:1 in Chloroform erhielten. Beim Auflösen des Sesquichlorids der Blausäure in flüssigem, wasserfreiem Bromwasserstoff bildete sich ein Sesquihalogenid der Zusammensetzung 2HCN·2HCl·HBr. Das Sesquibromid der Blausäure und die entsprechende volldeuterte Verbindung gewannen wir durch Einleiten von Bromwasserstoff oder Deuteriumbromid in flüssigen Cyanwasserstoff oder Deuteriumcyanid bei 0°. Aus Gründen, die im Versuchsteil näher ausgeführt werden, ist im Gegensatz zu Angaben von *Claisen* und *Matthews*<sup>2)</sup> das beim Sesquichlorid benutzte Darstellungsverfahren kaum zur Darstellung des Sesquibromids der Blausäure geeignet.

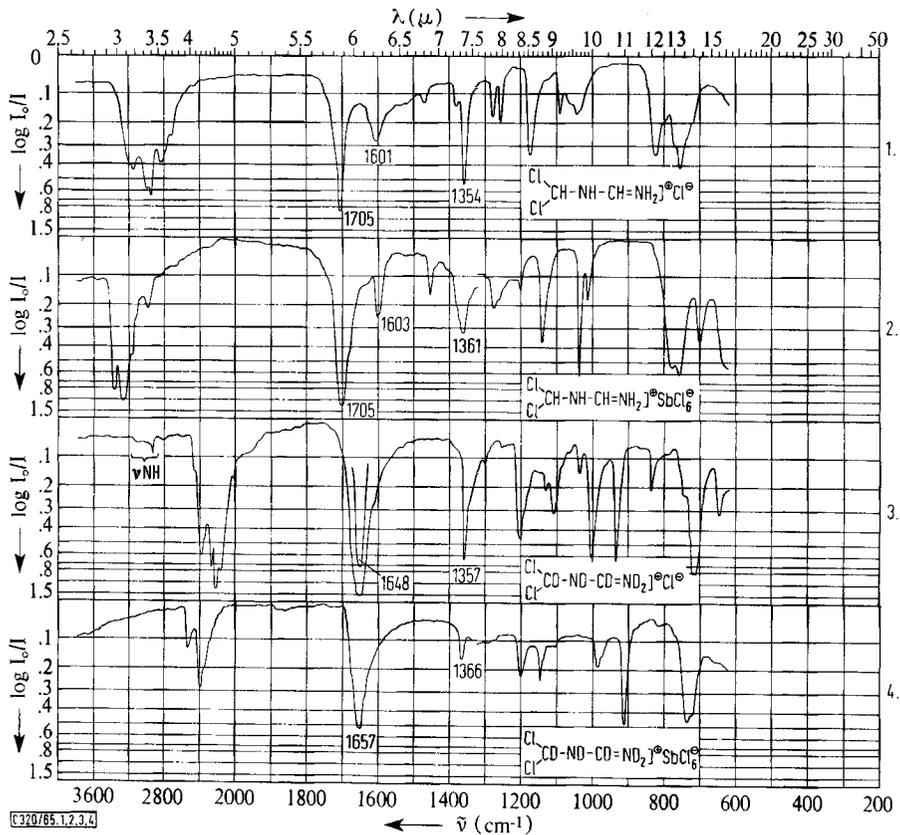
Von den IR-Spektren aller dargestellten Verbindungen, die zwischen 3800 und 1325/cm in Hostaflonöl und zwischen 1325 und 278/cm in Nujol aufgenommen wurden, geben die Abbild. 1–4 nur die Spektren des Sesquichlorids der Blausäure und seines Antimon(V)-chlorid-Addukts sowie die der volldeuterten Derivate beider Verbindungen im Bereich 3800–667/cm wieder.

Von den bisher diskutierten Strukturannahmen 1 bis 4 sind die meisten bereits mit Hilfe einiger charakteristischer Absorptionsbanden der IR-Spektren auszuschließen.

<sup>10)</sup> C. Grundmann und A. Kreutzberger, J. Amer. chem. Soc. **76**, 5646 (1954).

<sup>11)</sup> E. Allenstein und A. Schmidt, Chem. Ber. **97**, 1863 (1964).

<sup>12)</sup> L. E. Hinkel, E. E. Ayling und J. H. Beynon, J. chem. Soc. [London] **1935**, 674.



Abbild. 1—4. IR-Spektren im NaCl-Bereich

1. Sesquichlorid der Blausäure
2. Antimon(V)-chlorid-Addukt des Sesquichlorids der Blausäure
3. Volldeutertes Sesquichlorid der Blausäure
4. Volldeutertes Antimon(V)-chlorid-Addukt des Sesquichlorids der Blausäure

Beim Vergleich der IR-Spektren des Sesquichlorids der Blausäure (Abbild. 1) und seines Antimon(V)-chlorid-Addukts (Abbild. 2) zeigt sich eine charakteristische Änderung der im Bereich 3400–2850/cm auftretenden intensiven Banden, die NH-Valenzschwingungen zuzuordnen sind. Die relativ langwellige Lage und die Breite der NH-Valenzabsorptionen im IR-Spektrum des festen Sesquichlorids der Blausäure (Abbild. 1) weisen auf das Vorliegen von Wasserstoffbrückenbindungen mit N–H-Bindungen als Protonen-Donatoren hin. Aus der deutlich kürzerwelligen Lage und der geringeren Bandenbreite dieser Absorptionen im IR-Spektrum des Antimon(V)-chlorid-Addukts (Abbild. 2) ist ersichtlich, daß die Wasserstoffbrückenbindungen bei Einführung von Antimon(V)-chlorid weitgehend beseitigt werden. Diese Beobachtung macht es wahrscheinlich, daß innerhalb der im kristallinen Sesquichlorid der Blausäure vorliegenden Wasserstoffbrückenbindungen Chlorid-Anionen als Protonen-Acceptoren fungieren. Diese Ionen gehen im Antimon(V)-chlorid-Addukt offensichtlich in

Hexachloroantimonat(V)-Anionen über, die im Gegensatz zu den Chlorid-Ionen nach *Cagliotti* und *Furlani*<sup>13)</sup> aus räumlichen Gründen nicht in der Lage sind, als Protonen-Acceptoren in Wasserstoffbrückenbindungen wirksam zu werden. Die charakteristische Änderung der Bandenform und die kurzwellige Verschiebung der NH-Valenzabsorptionen haben wir bereits beim Vergleich der IR-Spektren einer Reihe von Imidium-chloriden mit denen entsprechender Hexachloroantimonate(V) beobachten können<sup>14-16)</sup>. Das Sesquichlorid der Blausäure besitzt demnach im Gegensatz zur Strukturannahme **3** offenbar eine salzartige Struktur.

Aus der stöchiometrischen Zusammensetzung des Antimon(V)-chlorid- und Aluminiumchlorid-Addukts des Sesquichlorids der Blausäure, deren IR-Spektren im Natriumchlorid-Bereich nahezu identisch sind, kann gefolgert werden, daß nur ein Drittel der im Sesquichlorid vorhandenen Chloratome als Chlorid-Ionen vorliegen. Zum gleichen Ergebnis führt die Untersuchung der Verbindung  $2\text{HCN} \cdot 2\text{HCl} \cdot \text{HBr}$ . Da die IR-Spektren dieser Verbindung und des Sesquichlorids der Blausäure praktisch übereinstimmen, handelt es sich hierbei offensichtlich um Salze mit gleichen Kationen, die sich nur hinsichtlich ihrer Halogenid-Anionen unterscheiden.

Im Bereich 1500–1800/cm der IR-Spektren sind bei den zur Diskussion stehenden Strukturen der Sesquihalogenide der Blausäure nur Absorptionen von C=N-Valenz- und  $\delta_{\text{NH}_2}$ -Deformationsschwingungen zu erwarten. Die  $\delta_{\text{NH}}$ -Schwingungen sekundärer Amino- oder von Iminogruppen<sup>17)</sup> absorbieren erfahrungsgemäß außerhalb des genannten Bereichs in längerwelligem Gebiet. In den IR-Spektren der nicht deuterierten Verbindungen treten, mit einer Ausnahme<sup>18)</sup>, im Bereich 1500–1800/cm jeweils zwei Absorptionsbanden in einem Abstände von 85–105/cm auf (Tab.). Bei Deuterierung verschwindet in allen Fällen eine der beiden Banden aus dem untersuchten Bereich. Bei ihr handelt es sich offensichtlich um eine  $\delta_{\text{NH}_2}$ -Deformationsabsorption, die bei Deuterierung um etwa 400/cm langwellig verschoben wird. Die sehr intensive, jeweils nach Deuterierung im untersuchten Bereich verbleibende Bande kann nur einer C=N-Valenz- oder der asymm.  $\text{CN}_2$ -Valenzschwingung einer Amidiniumgruppe zugeordnet werden. Danach können die Strukturannahmen **3** und **4** ausgeschlossen werden, da beide keine C=N-Bindungen oder Amidiniumgruppen enthalten.

Außerdem ist mit Hilfe der Banden im Bereich 1500–1800/cm noch eine weitere Aussage über ein Strukturmerkmal der untersuchten Verbindungen möglich. Die in den IR-Spektren der undeuterierten Verbindungen in diesem Bereich im Abstände von 85–105/cm auftretenden Banden, die  $\nu_{\text{C=N}}$ - und  $\delta_{\text{NH}_2}$ -Schwingungen zuzuordnen sind, koppeln offensichtlich miteinander. Diese Annahme wird durch die Beobachtung bestätigt, daß in den deuterierten Verbindungen die Lage der  $\nu_{\text{C=N}}$

<sup>13)</sup> *V. Cagliotti* und *C. Furlani*, Atti. Accad. naz. Lincei VIII, **24**, 633 (1958).

<sup>14)</sup> *E. Allenstein*, Z. anorg. allg. Chem. **322**, 276 (1963).

<sup>15)</sup> *E. Allenstein* und *P. Quis*, Chem. Ber. **96**, 2918 (1963).

<sup>16)</sup> *E. Allenstein* und *A. Schmidt*, Spectrochim. Acta [London] **20**, 1451 (1964).

<sup>17)</sup> *D. E. Milligan*, J. chem. Physics **35**, 1491 (1961).

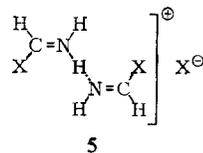
<sup>18)</sup> Im IR-Spektrum des Sesquibromids der Blausäure werden im Bereich 1500–1800/cm drei Absorptionsbanden beobachtet. Bei der schwachen Bande 1529/cm dürfte es sich jedoch um eine Kombinationsschwingung von Banden bei 588 und 965/cm handeln.

IR-Absorptionsbanden der Sesquihalogenide der Blausäure, der Antimon(V)-chlorid- und Aluminiumchlorid-Addukte des Sesquichlorids der Blausäure sowie einiger deuterierter Derivate dieser Verbindungen im Bereich 1300–1800/cm

2HCN·2HCl ·HBr	2HCN ·3HCl	2DCN ·3DCl	2HCN·3HCl ·AlCl <sub>3</sub>	2HCN·3HCl ·SbCl <sub>5</sub>	2DCN·3DCl ·SbCl <sub>5</sub>	2HCN ·3HBr	2DCN ·3DBr
1700 sst 1606 m	1705 sst 1601 s	1648 sst	1709 sst 1604 s	1705 sst 1603 s	1657 sst	1689 sst 1604 m–st 1529 s <sup>18)</sup>	1635 sst
1462 ss–s 1376 ss	1465 ss 1367 s		1451 s —	1450 s —		1471 s —	
1350 st–sst	1354 st	1357 m–st	1346 s	1361 s–m	1366 s–m	1358 s–m	1396 m–st

etwa dem arithmetischen Mittel der beiden koppelnden Schwingungen in den IR-Spektren der nicht deuterierten Verbindungen entspricht. Eine derartige Kopplung der beiden Schwingungen ist nur möglich, wenn sie gleichrassig, etwa energiegleich und die zugehörige C=N-Bindung und NH<sub>2</sub>-Gruppe unmittelbar benachbart sind, d. h. einer C=NH<sub>2</sub><sup>+</sup>-Gruppe angehören<sup>16)</sup>. In den deuterierten Verbindungen ist eine dieser beiden Schwingungen, nämlich die  $\delta_{\text{NH}_2}$ , um etwa 400/cm langwellig verschoben, wodurch eine Energieübertragung (Kopplung) zwischen  $\nu_{\text{C=N}}$  und  $\delta_{\text{ND}_2}$  weitgehend eingeschränkt wird. Die  $\nu_{\text{C=N}}$  tritt deshalb in den deuterierten Verbindungen in einer durch Kopplung nahezu ungestörten Lage auf.

Bei der Deuterierung des Sesquichlorids der Blausäure verschwinden alle zwischen 1300 und 1500/cm auftretenden Banden außer einer intensiven Absorption bei 1354/cm, die nach der Deuterierung in nahezu unveränderter Lage bei 1357/cm gefunden wird und hiernach einer Gerüstschwingung zuzuordnen ist. Gerüstschwingungen in ähnlicher Lage sind auch bei den übrigen Verbindungen zu beobachten (s. Tab.). Zwischen 1350 und 1400/cm sind aber für die von *Claisen* und *Matthews*<sup>2)</sup> sowie von *Nef*<sup>4)</sup> angenommene Struktur **1**, die wir uns nur als Salz der Form **5** vorstellen können, keine Gerüstschwingungen zu erwarten. Läge beispielsweise das Sesquichlorid der Blausäure in der Struktur **5** vor, dann sollten die Schwingungen der beiden, nur durch eine Wasserstoffbrückenbindung miteinander verbundenen N=C–Cl-Gerüstteile des Kations nur oberhalb 1600/cm ( $\nu_{\text{C=N}}$ ), zwischen 700 und 600/cm ( $\nu_{\text{C-Cl}}$ ) und unter 500/cm ( $\delta_{\text{N=C-Cl}}$ ) absorbieren<sup>11)</sup>. Dagegen kann es sich bei den zwischen 1346 und 1396/cm absorbierenden Gerüstschwingungen der in der Tab. genannten Verbindungen um die  $\nu_{\text{CN}_2\text{symm.}}$  der Amidiniumgruppen der *N*-Dihalogenmethyl-formamidinium-Kationen von **2** handeln, zumal dieser Schwingung im IR-Spektrum des Formamidiniumhexachlorostannats(IV) eine Bande bei 1410/cm zugeordnet wird<sup>19)</sup>.

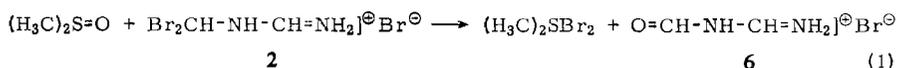


Alle bisherigen Folgerungen aus den IR-Spektren der untersuchten Verbindungen stehen allein mit der Struktur **2** der Sesquihalogenide der Blausäure im Einklang. Alle anderen Strukturvorschläge führen zu Widersprüchen. Hierdurch ist, zusammen mit den von *Gattermann* und *Schnitzspahn*<sup>5)</sup> sowie von *Dains*<sup>6)</sup> auf chemischem Wege geführten Strukturbeweisen, nach unserer Ansicht bereits hinreichend gesichert, daß

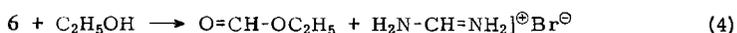
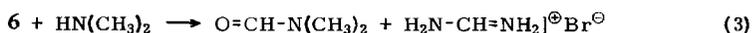
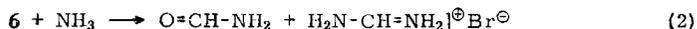
<sup>19)</sup> *M. Kuhn* und *R. Mecke*, Chem. Ber. **94**, 3016 (1961).

es sich bei den Sesquihalogeniden der Blausäure um *N*-Dihalogenmethyl-formamimidinium-halogenide (**2**) handelt. Trotzdem haben wir die Struktur **2** auch nochmals auf chemischem Wege zu beweisen versucht.

Beim vergeblichen Suchen nach inerten Lösungsmitteln für die Sesquihalogenide der Blausäure zur kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmung stellten wir fest, daß die untersuchten Verbindungen mit Dimethylsulfoxid reagierten. Die Reaktion wurde an folgendem Beispiel eingehend untersucht: Bei längerem Rühren einer Aufschlammung des Sesquibromids der Blausäure in einer Lösung überschüssigen Dimethylsulfoxids in Methylenchlorid bei Raumtemperatur färbte sich die zunächst farblose Lösung unter gleichzeitiger Veränderung der Kristallform des Bodenkörpers langsam tief orange. Diese Färbung wird durch die Bildung von in Methylenchlorid löslichem Dimethylsulfid-dibromid verursacht, das unter geeigneten Reaktionsbedingungen isoliert und analytisch identifiziert werden konnte. Es ist IR-spektroskopisch und in seinen übrigen Eigenschaften mit dem nach *Boberg, Winter* und *Schultze*<sup>20)</sup> dargestellten Dimethylsulfid-dibromid identisch. Der nach der Umsetzung, die offensichtlich nach Gl. (1) verläuft, isolierte Bodenkörper hatte die für das *N*-Formylformamidinium-bromid (**6**) erwartete Zusammensetzung. Die folgenden Aminolyse-

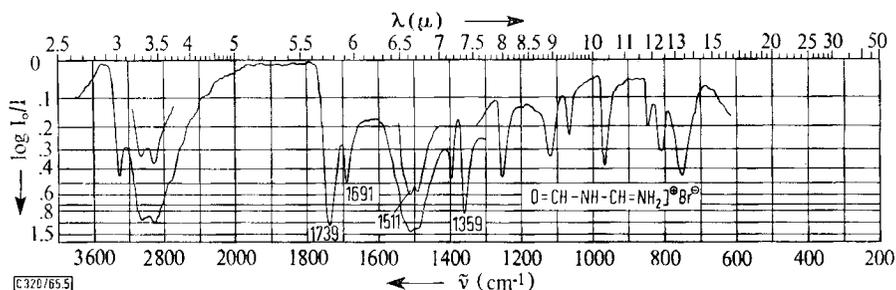


Reaktionen beweisen, daß es sich wirklich um das *N*-Formylformamidinium-bromid (**6**) handelte: Beim Einleiten wasserfreien Ammoniaks in eine Aufschlammung von **6** in Methylenchlorid wandelte sich der feinkristalline Bodenkörper in eine klare, im Lösungsmittel unlösliche Flüssigkeit um, die als Lösung von Formamidinium-bromid in Formamid identifiziert wurde. Nach Aufschlammern von **6** in äther. Dimethylamin-Lösung wurde als Bodenkörper ebenfalls Formamidinium-bromid und aus der äther. Lösung Dimethylformamid isoliert. Analog zu den Aminolyse-Reaktionen Gl. (2) und (3) verlief auch die Umsetzung mit einer Lösung von Äthanol in Methylenchlorid, bei der ebenfalls Formamidinium-bromid nachgewiesen wurde.



Das IR-Spektrum des *N*-Formylformamidinium-bromids (**6**), das zwischen 3800 und 1325/cm in Hostafilonöl und zwischen 1325 und 278/cm in Nujol aufgenommen wurde, gibt Abbild. 5 im Bereich 3600–667/cm wieder. Als für das Kation von **6** charakteristische Banden sind die Absorptionen der  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  bei 1739/cm, der stark miteinander koppelnden  $\nu_{\text{CN}_2}$  asymm. und  $\delta_{\text{NH}_2}$  bei 1691 und 1511/cm sowie die wahrscheinlich der  $\nu_{\text{CN}_2}$  symm. zuzuordnende Absorption bei 1359/cm hervorzuheben.

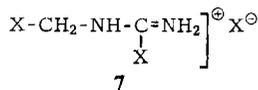
<sup>20)</sup> F. Boberg, G. Winter und G. R. Schultze, Chem. Ber. **89**, 1160 (1956).



Abbild. 5. IR-Spektrum des *N*-Formyl-formamidinium-bromids (**6**) im NaCl-Bereich

Salze des *N*-Formyl-formamidins waren ebenso wie die freie Base bisher nicht bekannt. Bredereck und Mitarbb.<sup>21)</sup> haben die Base lediglich als hypothetisches Zwischenprodukt bei einer Reihe von Reaktionen sowie bei der thermischen Zersetzung des Tris-formylamino-methans unter Bildung von *s*-Triazin vermutet.

Die Bildung von **6** nach Gl. (1) ist ein weiteres Argument für das Vorliegen des Sesquibromids der Blausäure in der Struktur **2**. **6** wäre allenfalls als Reaktionsprodukt einer Verbindung der Struktur **3** ( $X = \text{Br}$ ) mit Dimethylsulfoxid, auf keinen Fall aber aus den Strukturen **1** bzw. **5** oder **4** zu erwarten. Abgesehen von den schwerwiegenden IR-spektroskopischen Argumenten gegen Struktur **3** macht auch der bei der Abspaltung eines Halogenatoms aus **3** als Ion zu erwartende Gewinn an Mesomerieenergie diese Strukturannahme äußerst unwahrscheinlich, obwohl der Bindungszustand des hierbei gebildeten Kations von **2** durch energetisch nicht gleichwertige mesomere Grenzstrukturen gekennzeichnet ist. Außerdem ist auf Grund der Isolierung von **6** noch eine weitere, bisher nicht diskutierte Strukturmöglichkeit **7** der Sesquihalogenide der Blausäure auszuschließen, die sich mit den zuvor erörterten IR-spektroskopischen Ergebnissen im Gegensatz zu **3**, **4** und **5** durchaus vereinbaren ließe.

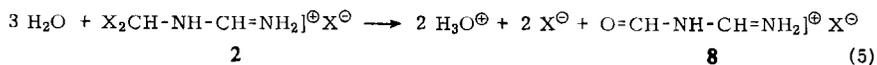


Das Sesquichlorid der Blausäure reagiert unter den gleichen Bedingungen wie das Sesquibromid ebenfalls mit Dimethylsulfoxid, jedoch erhielten wir dabei kein reines *N*-Formyl-formamidinium-chlorid. Das IR-Spektrum des nach der Reaktion isolierten Bodenkörpers zeigte zwar neben der charakteristischen  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  bei 1740/cm Banden ähnlicher Lage und Intensität wie das Bromid, die die Bildung von *N*-Formyl-formamidinium-chlorid nachwies. Zusätzlich traten jedoch bei mehreren Versuchen immer gleiche Banden einer bisher noch nicht identifizierten weiteren Verbindung auf. Die folgenden Untersuchungen machen jedoch *N*-Formyl-formamidinium-chlorid als instabiles Zwischenprodukt bei der Hydrolyse des Sesquichlorids der Blausäure sehr wahrscheinlich.

Wäßr. Lösungen der Sesquihalogenide der Blausäure können ohne vorherige alkalische Verseifung und dgl. unter Erfassung aller Halogenatome als Ionen argentometrisch-potentiometrisch titriert werden. Entgegen den Angaben von Claisen und

<sup>21)</sup> H. Bredereck, R. Gompper, H. G. v. Schuh und G. Theilig, Angew. Chem. **71**, 753 (1959).

*Matthews*<sup>2)</sup> entsteht in wäßr. Lösung keine analytisch erfaßbare Menge Cyanwasserstoff. Bei alkalimetrischer Titration<sup>22)</sup> frisch bereiteter, stark sauer reagierender wäßr. Sesquichlorid-Lösungen ergab sich pro Mol 2HCN·3HCl ein Verbrauch von nur wenig mehr als zwei Äquivv. Natriumhydroxid. Anschließend stieg der Laugeverbrauch der bei Raumtemperatur aufbewahrten Lösung langsam an, um sich nach etwa 20 Tagen asymptotisch dem Wert drei Äquivv. pro Mol 2HCN·3HCl zu nähern. Aus dieser Beobachtung schlossen wir, daß **2** (X = Cl) zunächst sehr schnell unter Bildung von zwei Moll. Salzsäure und einem Mol. *N*-Formyl-formamidiniumchlorid (**8**, X = Cl) nach Gl. (5) hydrolysiert. Die sich anschließende Hydrolyse von



**8** oder die weitere Hydrolyse eines hierbei gebildeten Zwischenprodukts verläuft langsam unter Bildung eines Mol. alkalimetrisch titrierbarer Säure<sup>22)</sup>.

Zur Bestätigung der Annahme, daß es sich bei der langsam verlaufenden Reaktion um die Hydrolyse oder den geschwindigkeitsbestimmenden Teilschritt der Hydrolyse des *N*-Formyl-formamidinium-Kations handelt, haben wir in einem Parallelversuch die Hydrolyse des *N*-Formyl-formamidinium-bromids (**6**) in 0.1*n* HCl untersucht. Dabei ergab sich ebenfalls eine langsame Zunahme des Laugeverbrauchs, der sich nach etwa 20 Tagen dem Wert 1 Äquiv. pro Mol **6** asymptotisch näherte, wenn der konstante Verbrauch zur Neutralisation der vorgelegten Salzsäure unberücksichtigt blieb.

Ältere Autoren<sup>2,23)</sup> haben als Hydrolyseprodukte des Sesquichlorids der Blausäure Ammoniumchlorid und Ameisensäure nachgewiesen. Wir nehmen daher an, daß die langsame Zunahme der Säurekonzentration ( $c_s$ ) bei der Hydrolyse des Sesquichlorids der Blausäure und des *N*-Formyl-formamidinium-bromids auf die Bildung von Ameisensäure zurückzuführen ist. Außerdem vermuten wir, daß die Bildung von Ameisensäure mit einer äquimolaren Verminderung der Konzentration von *N*-Formyl-formamidinium-Ionen oder anderer, langsam unter Bildung von Ameisensäure hydrolysierender Ionen oder Moleküle ( $c_x$ ) verbunden ist, wobei wir die Anfangskonzentration von  $c_x$  der sich aus der Einwaage ergebenden Konzentration an *N*-Dichlormethyl-formamidinium-chlorid bzw. *N*-Formyl-formamidinium-bromid gleichsetzen. Unter Voraussetzung der Katalyse der langsam verlaufenden Hydrolysereaktion durch Hydroxonium-Ionen, deren Konzentration ( $c_{\text{H}_3\text{O}^{\oplus}}$ ) bei der Bildung der schwachen Ameisensäure in erster Näherung konstant bleibt, ergibt sich Gl. (6) als Geschwindigkeitsgleichung der Reaktion. Sowohl bei der Hydrolyse von **6** in

$$\frac{dc_s}{dt} = k \cdot c_{\text{H}_3\text{O}^{\oplus}} \cdot c_x \quad (6)$$

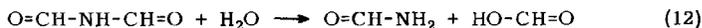
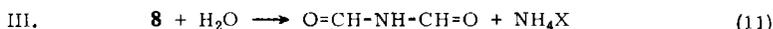
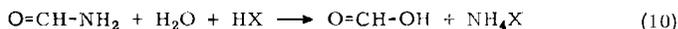
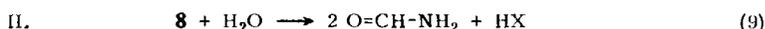
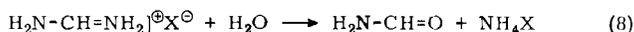
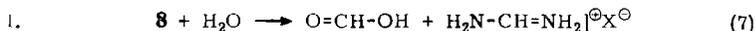
verd. Salzsäure ( $k_{11}$ ) als auch beim langsam verlaufenden Hydrolyseschritt des Sesquichlorids der Blausäure ( $k_1$ ) ergaben sich unter den zuvor beschriebenen Voraus-

<sup>22)</sup> Die alkalimetrischen Titrations wurden mit Bromthymolblau als Indikator (Umschlagsintervall pH 6.0 bzw. 6.2 bis 7.6) ausgeführt.

<sup>23)</sup> *A. Gautier*, Ann. Chimie Physique [4] **17**, 103 (1869).

setzungen folgende übereinstimmende Mittelwerte für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten, allerdings aus  $\pm 10\%$  streuenden Einzelwerten:  $k_I = 8.8_0 \cdot 10^{-2}$  und  $k_{II} = 8.8_4 \cdot 10^{-2} \text{ l} \cdot \text{Stde.}^{-1} \cdot \text{Mol}^{-1}$ .

Für den Verlauf der Hydrolyse der *N*-Formyl-formamidinium-halogenide (**8**) sind folgende drei Möglichkeiten zu diskutieren, nachdem wir außer Ammoniumchlorid und Ameisensäure<sup>2,23</sup>) auch Formamid als Hydrolyseprodukt des Sesquichlorids der



Blausäure nachweisen konnten. Auf Grund folgender Beobachtungen halten wir es für sehr wahrscheinlich, daß die Hydrolyse von **8** über Gl. (11) und (12) verläuft. Beim Versuch, das Mol.-Gew. des *N*-Formyl-formamidinium-bromids (**6**) in wäßr. Lösung auf kryoskopischem Wege zu bestimmen, erhielten wir Werte um 52, die einem Drittel des Formelgewichts von **6** (ber. 50.99) entsprachen. Bei alkalimetrischer Titration der Lösungen unmittelbar nach der Mol.-Gew.-Bestimmung zeigte sich, daß nur eine geringfügige Säurebildung in der Größenordnung von 0.04 bis 0.05 Äquivv. pro Mol **6** stattgefunden hatte. **6** hydrolysiert hiernach in wäßr. Lösung schnell unter Bildung von drei Moll. oder Ionen, von denen keines ein Hydroxonium-Ion oder eine schwache Säure (z. B. Ameisensäure) sein kann. Von den drei Hydrolyse-möglichkeiten von **6** bzw. **8** ( $\text{X} = \text{Br}$ ) steht nur die dritte in Übereinstimmung mit diesen Ergebnissen unter der Voraussetzung, daß die Reaktion Gl. (11) sehr schnell verläuft, und sich hieran die langsam verlaufende Hydrolyse des Diformylamins unter Bildung von Ameisensäure (Gl. (12)) anschließt. Bei der Reaktion Gl. (12) handelte es sich um den geschwindigkeitsbestimmenden Teilschritt der Hydrolyse des *N*-Formyl-formamidinium-Kations, dessen Geschwindigkeitskonstante zuvor bestimmt wurde. Das Diformylamin dürfte, ähnlich wie das Succinimid ( $K_{S20} = 2 \cdot 10^{-10}$ <sup>24</sup>) und das Phthalimid ( $K_{S20} = 5 \cdot 10^{-9}$ <sup>25</sup>), eine nur sehr schwache Säure sein, die sich unter den zuvor angegebenen Bedingungen<sup>22</sup>) bei der alkalimetrischen Titration nicht durch Laugeverbrauch bemerkbar macht.

Wir danken dem Direktor des Laboratoriums für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart, Herrn Professor *Dr. J. Goubeau*, für die uns gewährte großzügige Unterstützung. Außerdem sind wir dem *Fonds der Chemischen Industrie* für finanzielle und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für apparative Hilfe sehr zu Dank verpflichtet.

<sup>24</sup>) *H. F. Walton* und *A. A. Schilt*, *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 4995 (1952).

<sup>25</sup>) *H. Lundén*, *J. Chim. physique* **5**, 145 (1907).

## Beschreibung der Versuche

1. *N-Dichlormethyl-formamidinium-chlorid* (**2**, X = Cl) wurde in Anlehnung an das von *Claisen* und *Matthews*<sup>2)</sup> beschriebene Verfahren durch Einleiten überschüss. *Chlorwasserstoffs* in eine auf  $-15^{\circ}$  gekühlte Lösung von 15 g *Cyanwasserstoff* in 100 ccm absol. Äther bereitet. Das kristalline Reaktionsprodukt wurde i. Vak. getrocknet (Enddruck  $\leq 10^{-3}$  Torr). Ausb. 42.8 g (94.4%).



IR-Spektrum<sup>26)</sup> (Abbild. 1): 3168 s-m, 3020 Sch, 2969 st-sst, 2855 s, 2726 Sch, 1705 sst, 1601 s, 1465 ss, 1367 s, 1354 st, 1279 s, 1255 s, 1170 m, 1090 ss-s, 1060 Sch, 1039 ss-s, 826 s-m, 771 Sch, 756 m, 718 Sch, 552 m--st, 394 st-sst, 370 m.

Das *volldeuterierte N-Dichlormethyl-formamidinium-chlorid* wurde auf dem gleichen Wege unter Ersatz des Chlorwasserstoffs durch *Deuteriumchlorid* dargestellt. Trotz Verwendung von HCN zeigte das Reaktionsprodukt im Bereich der NH-Valenzabsorptionen nur noch sehr schwache Banden bzw. Schultern. DCl erhielten wir durch Umsetzung von wasserfreiem Aluminiumchlorid mit Deuteriumoxid.



IR-Spektrum<sup>26)</sup> (Abbild. 3): 3154 Sch, 2948 ss-s, 2475 Sch, 2392 m-st, 2282 m--st, 2228 st-sst, 2169 m-st, 2035 ss-s, 1648 sst, 1357 m-st, 1299 ss-s, 1252 ss, 1202 m, 1130 s, 1108 s-m, 1036 ss-s, 1002 m, 934 m, 838 s, 746 Sch, 716 m-st, 649 s, 591 ss-s, 548 s, 387 s-m, 356 ss-s.

2. *N-Dichlormethyl-formamidinium-hexachloroantimonat(V)*: Eine Aufschlammung von *N-Dichlormethyl-formamidinium-chlorid* in einer Lösung überschüss. *Antimon(V)-chlorids* in Methylenchlorid wurde bei Raumtemperatur 10 Stdn. gerührt, wobei sich der anfangs kristalline Bodenkörper in ein flockiges Produkt umwandelte. Nach Abfiltrieren und Waschen mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurde i. Vak. getrocknet (Enddruck  $\leq 10^{-3}$  Torr).



IR-Spektrum<sup>26)</sup> (Abbild. 2): 3410 st--sst, 3313 sst, 3202 Sch, 3038 ss-s, 1705 sst, 1603 s, 1450 s, 1361 s-m, 1277 s, 1200 ss-s, 1138 m-st, 1036 st-sst, 1013 s, 779 st--sst, 756 st--sst, 698 m, 622 sst, 586 Sch, 546 s, 401 m, 355 Sch, 335 sst.

Unter Verwendung *volldeuterierten N-Dichlormethyl-formamidinium-chlorids* wurde auf demselben Wege das *volldeuterierte N-Dichlormethyl-formamidinium-hexachloroantimonat(V)* erhalten.



IR-Spektrum<sup>26)</sup> (Abbild. 4): 2535 s-m, 2400 st, 2282 Sch, 1657 sst, 1366 s-m, 1199 s, 1146 s-m, 1102 Sch, 986 s, 912 st-sst, 734 st, 718 Sch, 586 sst, 489 sst, 445 m, 391 m-st, 360 Sch, 335 sst.

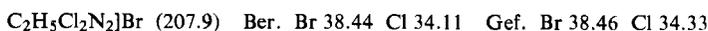
3. *N-Dichlormethyl-formamidinium-tetrachloroaluminat*: 2.00 g (12.2 mMol) *N-Dichlormethyl-formamidinium-chlorid* und 1.63 g (12.2 mMol) wasserfreies *Aluminiumchlorid* wurden in 100 ccm Chloroform 72 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Danach wurde der farblose Bodenkörper abfiltriert, mit  $\text{CHCl}_3$  gewaschen und i. Vak. getrocknet (Enddruck  $\leq 10^{-3}$  Torr).



<sup>26)</sup> Die IR-Spektren wurden im Bereich 3800–1325/cm mit Hostafon- und im Bereich 1325 bis 278/cm mit Nujol-Pasten mit einem Perkin-Elmer-Spektrometer Modell 21 aufgenommen. Das Gerät registrierte zwischen 3800 und 632/cm linear in Wellenzahlen und zwischen 667 und 278/cm linear in Wellenlängen.

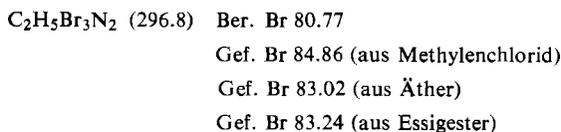
IR-Spektrum<sup>26)</sup> im Natriumchloridbereich: 3381 m—st, 3285 st, 3253 st, 3179 Sch, 2998 Sch, 1709 sst, 1604 s, 1451 s, 1346 s, 1280 s—m, 1261 Sch, 1206 ss—s, 1143 m, 1045 m, 1019 m, 769 st, 752 st, 711 s—m, 647 m.

4. *N-Dichlormethyl-formamidinium-bromid* (2, X = Cl, X<sup>⊖</sup> = Br<sup>⊖</sup>): Etwa 2 g *N-Dichlormethyl-formamidinium-chlorid* wurden in 10 ccm flüss. *Bromwasserstoff* bei  $-78^{\circ}$  gelöst. Nach einigem Belassen bei  $-78^{\circ}$  wurde das Lösungsmittel verdampft, wobei ein farbloses und kristallines Produkt zurückblieb, das i. Vak. von anhaftendem Halogenwasserstoff befreit wurde (Enddruck  $\leq 10^{-3}$  Torr).



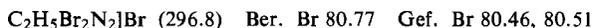
IR-Spektrum<sup>26)</sup>: 3142 st, 3012 st—sst, 2947 sst, 2842 st—sst, 1700 sst, 1606 m, 1462 ss—s, 1376 ss, 1350 st—sst, 1275 s, 1250 s, 1168 st, 1086 s, 1048 m, 810 st, 749 st, 541 m, 392 sst, 369 st, 303 s.

5. *N-Dibrommethyl-formamidinium-bromid* (2, X = Br): Obwohl *Claisen* und *Matthews*<sup>2)</sup> zur Darstellung des Sesquibromids der Blausäure dasselbe Verfahren wie zur Darstellung des Sesquichlorids benutzt haben, ist dieses Verfahren aus folgenden Gründen kaum zur Darstellung des *N-Dibrommethyl-formamidinium-bromids* geeignet. Bei der Umsetzung von Bromwasserstoff mit HCN in Methylenchlorid, Äther oder Essigester erhielten wir auch dann Produkte mit deutlich zu hohem Bromgehalt, wenn die Lösungen nicht mit HBr gesättigt wurden.



Alle Produkte besaßen einen HBr-Zersetzungsdruck von etwa  $3 \cdot 10^{-1}$  Torr, der sich während des Abziehens mit einer Quecksilber-Diffusionspumpe im Verlauf von 2 Tagen auf  $1 \cdot 10^{-1}$  Torr erniedrigte, während gleichzeitig der Bromgehalt unter den für die Zusammensetzung  $2\text{HCN} \cdot 3\text{HBr}$  erwarteten Wert absank. Beim Erreichen der Zusammensetzung  $2\text{HCN} \cdot 3\text{HBr}$  war kein merklicher Abfall des Zersetzungsdruckes zu beobachten.

Produkte mit der dem *N-Dibrommethyl-formamidinium-bromid* entsprechenden Zusammensetzung wurden dagegen auf folgendem Wege erhalten: In flüss., auf  $0^{\circ}$  gekühlten, wasserfreien *Cyanwasserstoff* wurde so lange unter Rühren *HBr* eingeleitet, bis keine Aufnahme mehr erfolgte. Hierbei begann sich nach einer Latenzzeit von 10 bis 20 Min. ein kristallines Produkt abzuschneiden. Nach 12stdg. Belassen bei Raumtemperatur wurden zunächst unter Vorschaltung von Trockentürmen mit der Wasserstrahlpumpe und anschließend 30 Min. i. Vak. einer Quecksilber-Diffusionspumpe anhaftende Ausgangsprodukte abgezogen (Enddruck  $5 \cdot 10^{-3}$  Torr).



IR-Spektrum<sup>26)</sup>: 3299 m, 3030 st—sst, 2971 st—sst, 2940 st—sst, 2771 s—m, 1689 sst, 1604 m—st, 1529 s, 1471 s, 1358 s—m, 1293 s, 1263 s, 1152 m, 1144 Sch, 1101 m, 1020 s—m, 965 m, 782 s—m, 758 Sch. 703 s, 698 st—sst, 558 st, 375 ss, 353 st.

Der höhere Zersetzungsdruck der durch Umsetzung in organischen Lösungsmitteln dargestellten Produkte war offenbar durch eine Verunreinigung des *N-Dibrommethyl-formamidinium-bromids* mit einer Verbindung verursacht, die eine höhere HBr-Zersetzungstension

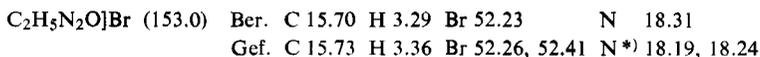
besitzt. Die Anwesenheit dieser Verbindung, bei der es sich ggf. um ein für die Klärung des Bildungsmechanismus des Sesquibromids der Blausäure aufschlußreiches Zwischenprodukt handelt, machte sich auch in den IR-Spektren bemerkbar.

Das volldeuterierte *N*-Dibrommethyl-formamidinium-bromid wurde entsprechend aus *Deuteriumbromid* und flüssigem *Deuteriumcyanid* dargestellt. DCN erhielten wir durch Auftropfen einer gesätt. Natriumcyanid-Lösung in D<sub>2</sub>O auf Phosphor(V)-oxid und DBr durch Auftropfen von D<sub>2</sub>O auf geschmolzenes wasserfreies Aluminiumbromid. Beide Verbindungen wurden anschließend zur Trocknung in gasförmigem Zustand durch P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>-Trockenrohre geleitet.



IR-Spektrum<sup>26)</sup>: 2473 s—m, 2254 st, 2230 st, 1635 sst, 1396 m—st, 1191 s, 1123 ss—s, 1040 m, 959 ss—s, 915 s, 867 s—m, 822 ss, 642 m—st, 581 Sch, 564 s—m, 521 ss—s, 329 s—m.

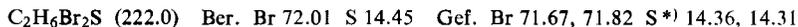
6. *N*-Formyl-formamidinium-bromid (6): Zu einer gerührten Suspension von 10.00 g (33.7 mMol) fein gepulvertem *N*-Dibrommethyl-formamidinium-bromid in 100 ccm CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gab man langsam eine Lösung von 3.70 g (47.4 mMol) wasserfreiem *Dimethylsulfoxid* in 50 ccm CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Nach 15stdg. Rühren bei Raumtemp. wurde der nunmehr flockige Bodenkörper isoliert, durch einstdg. Rühren in 100 ccm CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und anschließend auf dem Filter mit weiterem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gründlich gewaschen. Nach Trocknen i. Vak. (Enddruck  $\leq 10^{-3}$  Torr) betrug die Ausb. 5.03 g (97.7%).



\*) Nach Kjeldahl.

IR-Spektrum<sup>26)</sup> (Abbild. 5): 3323 m—st, 3042 st, 2938 st, 1739 sst, 1691 m—st, 1511 sst, 1490 (sst?), 1395 s—m, 1359 st, 1253 m—st, 1119 s—m, 1063 s—m, 1017 ss, 969 m—st, 847 s—m, 808 s—m, 755 m—st, 695 Sch, 489 st—sst, 479 m, 337 st—sst.

Zur Isolierung des sich ebenfalls bildenden *Dimethylsulfid-dibromids* wurde eine Lösung von 1.68 g (21.5 mMol) *Dimethylsulfoxid* in 150 ccm CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> zunächst mit 7.00 g (23.6 mMol) und nach 15 Stdn. unter Zusatz weiterer 1.50 g (5.1 mMol) *N*-Dibrommethyl-formamidinium-bromid gerührt. Nach insgesamt 21 Stdn. wurde der Bodenkörper abfiltriert und das orange-rote Filtrat i. Vak. auf 15 ccm eingengt. Die dabei ausgeschiedenen gelborangefarbenen Kristalle wurden i. Vak. sublimiert.



\*) Nach Wurzschnitt.

7. *Aminolyse und Alkohololyse des N*-Formyl-formamidinium-bromids (6): In eine Aufschlämmung von 2 g 6 in 50 ccm CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurde unter Rühren wasserfreies *Ammoniak* eingeleitet, wobei sich der Bodenkörper in eine farblose ölige Flüssigkeit verwandelte. Das Öl wurde abgetrennt, i. Vak. anhaftendes CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> abgezogen und ein Teil in gesätt. wäbr. Pikrinsäure gelöst. Nach einiger Zeit schieden sich gelbe Nadeln ab, die aus Äthanol bei 247—248° unter Zers. schmolzen<sup>27)</sup>. Aus einem weiteren Teil des Öls wurde der flüssige Anteil i. Vak. gegen einen Kühlfinger destilliert und über sein IR-Spektrum als Formamid identifiziert.

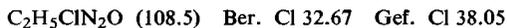
Nach längerem Rühren einer Aufschlämmung von 6 in absol. äther. *Dimethylamin*-Lösung wurde der Bodenkörper abfiltriert und über das Pikrat (Schmp. 246—248° unter Zers.<sup>27)</sup>)

<sup>27)</sup> Nach *W. Dieckmann*, Ber. dtsch. chem. Ges. **25**, 546 (1892), schmilzt das Formamidinium-pikrat bei 248° (Zers.).

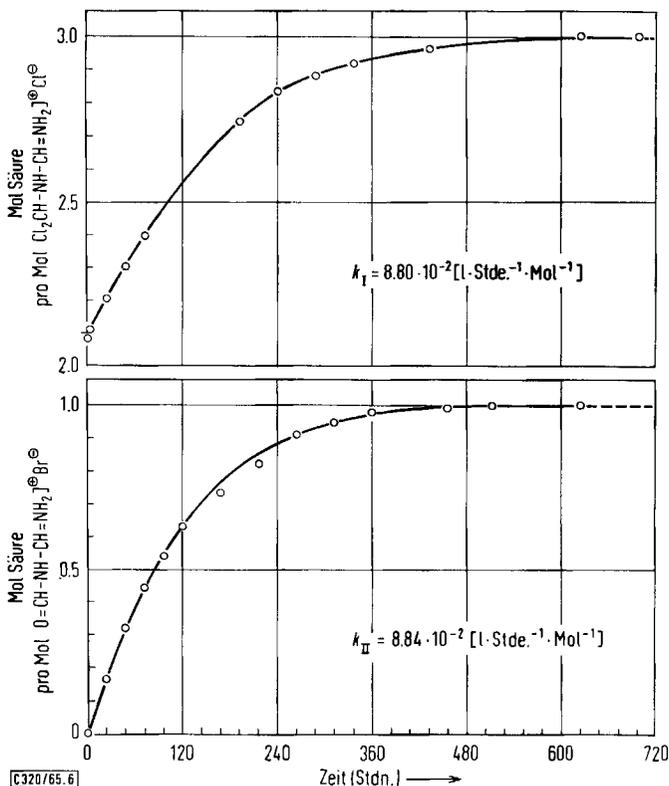
als *Formamidinium-bromid* identifiziert. Aus dem Filtrat erhielt man nach Abziehen des Äthers i. Vak. eine schwerflüchtige Flüssigkeit, die sich nach Vakuumdestillation über ihr IR-Spektrum als *Dimethylformamid* erwies.

Der aus einer gerührten Suspension von 2.0 g **6** in einer Lösung von 3 ccm *Äthanol* in 25 ccm  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  nach 3 Stdn. isolierte Bodenkörper wurde über das Pikrat (Schmp. 246–248° unter Zers.<sup>27)</sup>) als *Formamidinium-bromid* identifiziert.

8. *Umsetzung von N-Dichlormethyl-formamidinium-chlorid (2, X = Cl) mit Dimethylsulfoxid*: Nachdem einer Suspension von 3.40 g (20.8 mMol) **2** (X = Cl) in 100 ccm  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  langsam 2.44 g (31.2 mMol) *Dimethylsulfoxid* in 25 ccm  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zugesetzt worden waren, rührte man 24 Stdn. bei Raumtemp. Der anschließend abfiltrierte und gründlich mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gewaschene Bodenkörper wurde i. Vak. getrocknet.



Auch bei Umsetzung bei  $-20^\circ$  und in siedendem Methylenechlorid wurden ähnliche unbefriedigende Ergebnisse erhalten.



Abbild. 6. Säurebildung bei der Hydrolyse des *N*-Formyl-formamidinium-bromids in 0.1*n* HCl und beim langsam verlaufenden Hydrolyseschritt des *N*-Dichlormethyl-formamidinium-chlorids

9. *Hydrolyse des N-Dichlormethyl-formamidinium-chlorids (2, X = Cl) und des N-Formyl-formamidinium-bromids (6):* 1.6438 g **2** (X = Cl) wurden in Wasser und 1.4534 g **6** in 0.1 n HCl in Meßkolben jeweils unter Auffüllung auf 250 ccm gelöst. Die Säurekonzentration der Lösungen wurde sofort nach ihrer Herstellung und über einen sich anschließenden Zeitraum von mehreren Wochen durch Titration entnommener Proben mit 0.1 n NaOH unter Verwendung von Bromthymolblau als Indikator bestimmt. Das Ergebnis dieser Titrationsen gibt Abbild. 6, wobei im Falle der Hydrolyse des N-Formyl-formamidinium-bromids in 0.1 n HCl die vorgelegte Salzsäure unberücksichtigt blieb.

Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen 0.23–0.24 m wäbr. N-Formyl-formamidinium-bromid-Lösungen nach Beckmann ergaben Werte von 51.6 und 52.1. Bei alkalimetrischer Titration der Lösungen unmittelbar nach der Mol.-Gew.-Bestimmung unter Verwendung von Bromthymolblau als Indikator wurden 0.042 bzw. 0.048 Äquivv. Natriumhydroxid pro Mol **6** verbraucht. [320/65]