

Armin Schmidt

## Zur Reaktion von Trichlormethylisocyaniddichlorid mit Antimon(V)-chlorid bzw. Chlorwasserstoff/Antimon(V)-chlorid

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart

(Eingegangen am 30. Mai 1972)

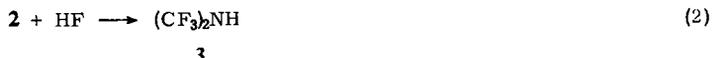
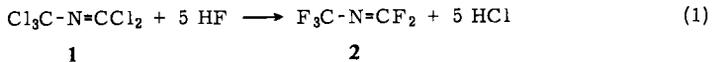
Bei der Umsetzung von Trichlormethylisocyaniddichlorid (1) mit Chlorwasserstoff/Antimon(V)-chlorid bildet sich *N*-Trichlormethyl-chlorformimidiumchlorid-hexachloroantimonat(V) (4). Durch Chlorwasserstoffabspaltung aus 4 sowie durch Umsetzung von 1 mit Antimon(V)-chlorid erhält man *N*-Dichlormethylen-chlorformimidiumchlorid-hexachloroantimonat(V) (5). Die Schwingungsspektren von 1, 4 und 5 wurden zugeordnet.

### The Reaction of Trichloromethylisocyanide Dichloride with Antimony(V) Chloride or Hydrogen Chloride/Antimony(V) Chloride

Trichloromethylisocyanide dichloride (1) reacts with hydrogen chloride/antimony(V) chloride to yield *N*-(trichloromethyl)chloroformimidium chloride hexachloroantimonate(V) (4). Elimination of hydrogen chloride as well as the reaction of 1 with antimony(V) chloride leads to *N*-(dichloromethylen)chloroformimidium chloride hexachloroantimonate(V) (5). The vibrational spectra of these compounds were assigned.

Zahlreiche Reaktionen von Isocyaniddichloriden mit nucleophilen Agenzien sind beschrieben worden<sup>1)</sup>; über Umsetzungen mit Säuren<sup>2)</sup> oder mit elektrophilen Substanzen, wie Lewis-Säuren, ist jedoch wenig bekannt.

Das Trichlormethylisocyaniddichlorid (1)<sup>3)</sup> setzt sich z. B. mit wasserfreiem Fluorwasserstoff in Additions-Eliminierungs-Reaktionen<sup>2,4)</sup> über das Trifluormethylisocyaniddifluorid (2) nach den Gleichungen (1) und (2) zum Bis(trifluormethyl)-amin (3) um.



Eine entsprechende Umsetzung von 1 mit Chlorwasserstoff, analog Gleichung (2), die zum Bis(trichlormethyl)-amin führt, ist nicht bekannt.

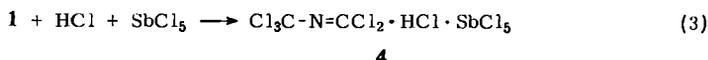
<sup>1)</sup> E. Kühle, *Angew. Chem.* **81**, 18 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* **8**, 20 (1969).

<sup>2)</sup> K. A. Petrov und A. A. Nejmysheva, *Z. obsch. Chim.* **29**, 2169 (1959), *C. A.* **54**, 10912 (1960).

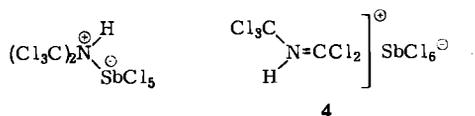
<sup>3)</sup> W. Prandtl und K. Sennewald, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **62**, 1754 (1929).

<sup>4)</sup> D. A. Barr und R. N. Haszeldine, *J. chem. Soc. [London]* **1955**, 2532.

Eigene Versuche zeigten, daß **1** auch unter verschiedenen Reaktionsbedingungen nicht mit Chlorwasserstoff reagiert. Führt man derartige Versuche jedoch in Gegenwart von Antimon(V)-chlorid bei ca.  $-15^\circ$  durch, dann bildet sich nach Gleichung (3) ein Produkt der Bruttozusammensetzung  $\text{C}_2\text{HCl}_{11}\text{NSb}$ .



Diese Verbindung kann ein Addukt von Antimon(V)-chlorid an das unbekannte Bis(trichlormethyl)-amin oder ein *N*-Trichlormethyl-chlorformimidiumchlorid-hexachloroantimonat(V) (**4**) sein.



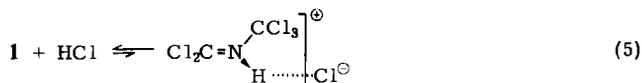
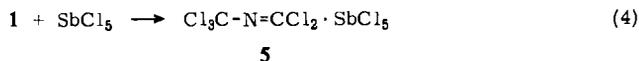
4a: ND statt NH

Ein Vergleich des IR-Spektrums der nach Gl. (3) erhaltenen Substanz mit dem der entsprechenden Deuteriumverbindung zeigt eindeutig, daß diese Produkte in der Form **4** vorliegen. Absorptionsbanden bei  $1540/\text{cm}$  in der Wasserstoffverbindung und bei  $1520/\text{cm}$  in der Deuteriumverbindung können nur durch eine CN-Doppelbindungsvalenz- und nicht durch eine NH- bzw. ND-Deformationsschwingung bedingt sein, die in den betreffenden Verbindungen bei  $1410$  bzw.  $1163/\text{cm}$  absorbieren.

Wie aus Tab. 2 hervorgeht, beobachtet man die NH-Valenzabsorption von **4** bei  $2900/\text{cm}$  in relativ langwelliger Lage, was einmal durch starke Wasserstoffbrückenbindung zwischen Kation und Anion und andererseits durch eine starke Polarität der NH-Bindung bedingt sein kann. *Cagliotti et al.*<sup>5)</sup> konnten zeigen, daß das Hexachloroantimonat(V)-Anion wegen seiner Größe als H-Brückenacceptor kaum geeignet ist. Die langwellige Lage der NH-Valenzabsorption dürfte deshalb auf eine besonders polare NH-Bindung zurückzuführen sein.

Das steht in völliger Übereinstimmung damit, daß **4** beim Erhitzen i. Vak. bei ca.  $60^\circ$  quantitativ Chlorwasserstoff abspaltet und dabei in eine Verbindung übergeht, die nach Gl. (4) auch aus **1** und Antimon(V)-chlorid erhalten werden kann.

Außerdem erklärt sich so, daß **1** nicht mit Chlorwasserstoff reagiert. In dem formal nach Gl. (5) sich bildenden *N*-Trichlormethyl-chlorformimidiumchlorid-chlorid liegt wegen der starken Polarität der NH-Bindung und wegen des im Vergleich zum



<sup>5)</sup> V. *Cagliotti* und C. *Furlani*, *Atti Acad. naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fisiche, mat. natur.* VIII, **24**, 633 (1958).

Hexachloroantimonat(V) kleinen Chlorid-Anions eine extrem starke Wasserstoffbrückenbindung vor, die zwangsläufig zum Zerfall dieses Produktes in die Komponenten führt. In Gegenwart von Antimon(V)-chlorid wird das Gleichgewicht der Reaktion nach Gl. (5) auf die rechte Seite verschoben, da **4** thermodynamisch stabiler ist und zudem wegen seiner Schwerlöslichkeit aus dem Reaktionsgemisch ausfällt.

Auf Grund der Umsetzung nach Gl. (3), die zu **4** führt, könnte man annehmen, daß in **5** die Lewis-Säure gemäß **6** an das N-Atom von **1** addiert ist.

Tatsächlich erfolgt aber beim Erhitzen von **4** i. Vak. Eliminierung von Chlorwasserstoff aus dem Kation bzw. bei der Darstellung von **5** nach Gl. (4) Abspaltung eines Chlorid-Anions aus **1**, so daß eine salzartige Verbindung resultiert, deren



Kation die beiden Strukturen **7** und **8** besitzen kann. Der gewinkelten Struktur wurde auf Grund bisheriger Erfahrungen<sup>6)</sup> wenig Wahrscheinlichkeit beigemessen, da in Kationen derartiger Verbindungen die positive Ladung vom N- und nicht vom elektronegativer substituierten C-Atom übernommen wird.

Dieses Strukturproblem läßt sich mit Hilfe der IR- und Raman-Spektroskopie einwandfrei lösen, da, wie aus Tab. 1 entnommen werden kann, für die beiden Strukturmöglichkeiten im IR- und Raman-Spektrum eine unterschiedliche Anzahl von Absorptionsbanden beobachtet werden sollte.

Tab. 1. Punktgruppen und Anzahl der IR- und Raman-aktiven Schwingungen für die beiden Strukturmöglichkeiten **7** und **8** des Kations von **5**

Struktur	Punktgruppe	Anzahl der aktiven Schwingungen IR	Raman
$\overset{\oplus}{\text{N}}(\overset{\oplus}{\text{C}}\text{Cl}_3)\text{CCl}_2$	$C_{2v}$	13	15
$\text{Cl}_2\text{C}=\overset{\oplus}{\text{N}}=\text{CCl}_2$	$D_{2d}$	7	11

Das IR-Spektrum von **5** zeigt im Bereich von 4000–500/cm nur fünf Absorptionen, von denen die bei 1948/cm eindeutig eine Oberschwingung von 968/cm ist. Außerdem beobachtet man im RE eine Bande bei 1340/cm, die im IR-Spektrum nicht auftritt und deshalb nur der totalsymmetrischen  $\text{NC}_2$ -Valenzschwingung zugeordnet werden kann. Diese Ergebnisse zeigen einwandfrei, daß das Kation von **5** in der linearen, dem Allen entsprechenden Struktur **7** vorliegt.

In Tab. 2 sind die Schwingungsspektren von **1**, **4**, **4a** und **5** zugeordnet. Für **5** wurde dabei  $D_{2d}$ -Symmetrie zugrundegelegt.

Die Zuordnung der Absorptionsbanden zu den entsprechenden Eigenschwingungen der Verbindungen kann sehr sicher durch Vergleich der Spektren von **1**, **4**, **4a** und **5** durchgeführt werden.

<sup>6)</sup> E. Allenstein und A. Schmidt, Chem. Ber. 97, 1286, 1863 (1964).

Tab. 2. Zuordnung der Schwingungsspektren des Trichlormethylisocyaniddichlorids (**1**), des *N*-Trichlormethyl-chlorformimidiumchlorid-hexachloroantimonats(V) (**4**), dessen *N*-deutierten Derivats (**4a**) sowie des *N*-Dichlormethylen-chlorformimidiumchlorid-hexachloroantimonats(V) (**5**)

Zuordnung	<b>1</b>	IR	<b>5</b> Ra	<b>4</b>	<b>4a</b> ND statt NH
$\nu_{\text{NH}}$ , ND	—	—	—	2900 m	2245 m
$\nu_{\text{as}}\text{NC}_2$	—	1855 st (B <sub>2</sub> )	?	—	—
$\nu_{\text{C}=\text{N}}$	1639 sst	—	—	1540 st	1520 st
$\delta_{\text{NH}}$ , ND	—	—	—	1410 mst	1163 st
$\nu_{\text{s}}\text{NC}_2$	—	—	1344 (3) (A <sub>1</sub> )	—	—
$\nu_{\text{C}-\text{N}}$	1019 st	—	—	1069 sst	1000 st
$\nu_{\text{as}}\text{CCl}_2$	935 st—sst	968 sst (E)	973 (1/2) (E)	951 m	935 m
$\nu_{\text{as}}\text{CCl}_3$	{ 800 mst 775 st	—	—	{ 824 sst 810 Sch	815 sst
$\nu_{\text{s}}\text{CCl}_2$	618 m	672 st—sst (B <sub>2</sub> )	675 (1) (B <sub>2</sub> ) 640 (1) (A <sub>1</sub> )	671 m	660 mst
$\nu_{\text{s}}\text{CCl}_3$	575 s	—	—	611 m	595 mst
$\gamma_{\text{NH}}$ , ND	—	—	—	551 s	487 sm
$\delta_{\text{NC}_2}$	450 s	522 sm (E)	525 (1/2) (E)	?	413 ss
$\delta_{\text{CCl}_2}$	?	? 415 ss (B <sub>2</sub> )	457 (4) (A <sub>1</sub> ) 425 (2) (B <sub>2</sub> )	?	413 ss?
-----					
$\nu\text{SbCl}_6^\ominus$	—	331 sst	337 (100) 287 (50)	335 sst	330 sst
$\delta\text{SbCl}_6^\ominus$	—	?	178 (60)	?	?

Dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart danke ich für die Überlassung von Chemikalien und Geräten. Dem Fonds der Chemischen Industrie sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft bin ich für finanzielle Hilfe zu Dank verpflichtet. Den Farbenfabriken Bayer AG danke ich für die Überlassung von Trichlormethylisocyaniddichlorid.

### Beschreibung der Versuche

Alle Umsetzungen müssen unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit und in absolut wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt werden.

Die IR-Spektren von **4**, **4a** und **5** wurden als Verreibungen in Nujol bzw. Hostaffon, das Spektrum von **1** als Flüssigkeitsspektrum mit einem linear in Wellenzahlen registrierenden Beckman IR-Spektrophotometer IR 10 aufgenommen.

Das Raman-Spektrum von **5** wurde am Festkörper mit einem Coderg Laser-Raman-Gerät RS 100 aufgenommen.

1) *N*-Trichlormethyl-chlorformimidiumchlorid-hexachloroantimonat(V) (**4**) fällt aus einer bei  $-15^\circ$  mit Chlorwasserstoff gesättigten Lösung von 2.15 g (10.0 mMol) Trichlormethylisocyaniddichlorid in ca. 50 ccm Methylenchlorid beim Zutropfen einer Lösung von 2.90 g (9.7 mMol) Antimon(V)-chlorid in 25 ccm Methylenchlorid aus. Der feinkristalline, farblose Niederschlag wird abfiltriert, mit Methylenchlorid gewaschen und i. Vak. bei  $0^\circ$  getrocknet. **4** ist äußerst feuchtigkeitsempfindlich. Ausb. 5.02 g (94%). Sintert ab ca.  $120^\circ$ ; Schmp.  $153^\circ$  (Zers., geschlossenes Röhrchen).

C<sub>2</sub>HCl<sub>11</sub>NSb (550.8) Ber. C 4.36 Cl 70.80 N 2.54 Sb 22.10  
Gef. C 3.95 Cl 70.68 N 2.44 Sb 22.58

2) *Deuteriertes N-Trichlormethyl-chlorformimidiumchlorid-hexachloroantimonat(V)* (4a) wurde analog unter Verwendung von Deuteriumchlorid dargestellt.

$C_2Cl_{11}DNSb$  (551.8) Ber. Cl 70.67 Sb 22.06 Gef. Cl 70.43 Sb 22.50

3) *N-Dichlormethylen-chlorformimidiumchlorid-hexachloroantimonat(V)* (5) kann nach zwei verschiedenen Verfahren erhalten werden.

a) 4.50 g (8.2 mMol) **4** werden i. Vak. auf 60° erhitzt. Bei dieser Temp. spaltet lebhaft Chlorwasserstoff ab, was am Stäuben der Substanz und am Druckabfall in der Apparatur zu beobachten ist. Nach ca. 1 Stde. ist die Abspaltung beendet. Ausb. 4.20 g (100%) **5**.

b) Zu einer auf -78° gekühlten Lösung von 2.15 g (10.0 mMol) **1** in 20 ccm Methylenchlorid wird eine Lösung von 2.90 g (9.7 mMol) Antimon(V)-chlorid in 20 ccm Methylenchlorid eingetropt. Unmittelbar nach der Zugabe fällt ein farbloser, feinkristalliner Niederschlag aus, der bei tiefer Temp. abfiltriert, mit wenig eiskaltem Methylenchlorid gewaschen und i. Vak. getrocknet wird. Ausb. 4.45 g (89%). Sintert ab ca. 120°; Schmp. 159° (Zers., geschlossenes Röhrchen).

$C_2Cl_{10}NSb$  (514.3) Ber. C 4.67 Cl 68.93 N 2.72 Sb 23.67

Gef. C 3.90 Cl 68.52 N 2.67 Sb 24.00

Führt man diese Umsetzung bei Raumtemp. durch, dann unterbleibt die Bildung von **5**, da dieses im Lösungsmittel in die löslichen Komponenten dissoziiert ist, wie IR-spektroskopisch nachgewiesen werden kann.

[178/72]