

## Zur Reaktion von *N*-Methyl- und *N,N*-Dimethylcarbamidsäurechlorid mit Antimon(V)-chlorid

Dorothee Beierl<sup>1)</sup> und Armin Schmidt \*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart, D-7000 Stuttgart-80,  
Pfaffenwaldring 55

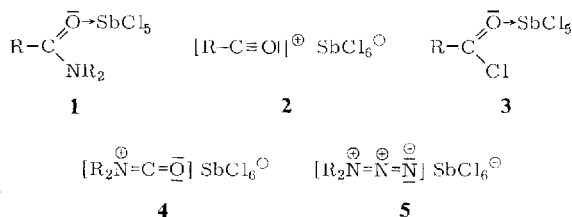
Eingegangen am 5. Februar 1973

*N,N*-Dimethylcarbamidsäurechlorid (7) reagiert mit Antimon(V)-chlorid unter Bildung eines stabilen 1:1-Adduktes 6, bei dem die Lewis-Säure an das Carbonylsauerstoffatom gebunden ist. *N*-Methylcarbamidsäurechlorid liefert ebenfalls ein 1:1-Addukt 8, das als Festkörper oberhalb  $-30^{\circ}\text{C}$  langsam Chlorwasserstoff abspaltet. In Lösung reagiert 8 bei Raumtemperatur zu protoniertem 2,4-Dimethylallophansäurechlorid (10). Die IR- und Raman-Spektren von 6 und 7 werden zugeordnet.

### The Reaction of *N*-Methyl- and *N,N*-Dimethylcarbamoyl Chloride with Antimony(V) Chloride

*N,N*-Dimethylcarbamoyl chloride (7) reacts with antimony(V) chloride to give a stable 1:1-addition compound 6 where the Lewis acid is added to the carbonyl group. *N*-Methylcarbamoyl chloride yields also an 1:1-addition compound 8 which slowly loses hydrogen chloride at room temperature. In solution 8 reacts to protonated 2,4-dimethylallophanoyl chloride (10). The i.r. and Raman spectra of 6 and 7 are assigned.

Säureamide reagieren mit Antimon(V)-chlorid unter Bildung von 1:1-Addukten 1<sup>2)</sup>, bei denen die Lewis-Säure an das Carbonylsauerstoffatom<sup>3,4)</sup> gebunden ist.



Acylchloride setzen sich in Dichlormethan dagegen mit Antimon(V)-chlorid primär zu Acylium-hexachloroantimonaten(V) 2<sup>5)</sup> um, die sich jedoch im festen Zustand (speziell für R = CH<sub>3</sub>) vollständig in den Donor-Acceptor-Komplex 3<sup>5)</sup> umlagern.

<sup>1)</sup> D. Beierl, Zulassungsarbeit zum Staatsexamen, Univ. Stuttgart 1971.

<sup>2)</sup> R. C. Paul, S. Sharda und B. R. Sreenathan, Indian J. Chem. 2, 97 (1964).

<sup>3)</sup> W. Gerrard, M. F. Lappert, H. Pyszorrra und J. W. Wallis, J. Chem. Soc. 1960, 2144.

<sup>4)</sup> L. Brun und C. I. Bränden, Acta Crystallogr. 20, 749 (1966).

<sup>5)</sup> P. N. Gates und D. Steele, J. Mol. Struct. 1, 349 (1968).

Analog den Acylchloriden reagieren nach Klages<sup>6)</sup> *N,N*-Dialkylcarbamidsäurechloride unter Bildung von *N,N*-Dialkylcarbimidium-hexachloroantimonaten(V) **4**. Die Kationen dieser Verbindungsklasse sind isoelektronisch zu den von Schmidt<sup>7)</sup> untersuchten Aminodiazonium-Salzen **5**, die im Gegensatz zu **4** jedoch für R = Alkyl sehr instabil sind.

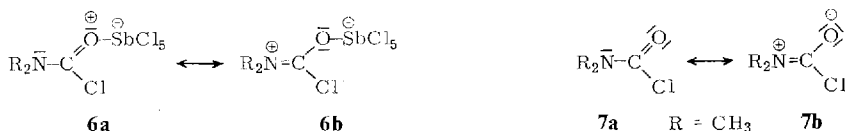
Die unterschiedliche thermische Stabilität von **4** und **5** veranlaßte uns, das aus Dimethylcarbamidsäurechlorid **7** und Antimon(V)-chlorid nach Klages darstellbare Produkt schwingungsspektroskopisch zu untersuchen, um Vergleiche zwischen den Bindungsverhältnissen der NCO- und der NNN-Gruppierungen anstellen zu können.

Wenn die nach Klages erhältliche Verbindung in der vorgeschlagenen Struktur **4** vorliegt, dann sollte das Schwingungsspektrum im Bereich zwischen 1900 und 2300 cm<sup>-1</sup> eine Absorption aufweisen, die auf die antisymm. N=C=O-Valenzschwingung zurückzuführen ist.

Jedoch zeigt dieses Produkt oberhalb 1700 cm<sup>-1</sup>, abgesehen von einer schwachen Bande bei 2955 cm<sup>-1</sup>, die den CH-Valenzschwingungen zuzuordnen ist, keine Absorption. Dafür beobachtet man bei 1625 cm<sup>-1</sup> eine sehr intensive Bande, die nur durch eine CO-Doppelbindungvalenzschwingung bedingt sein kann und die gegenüber der entsprechenden in **7** um 115 cm<sup>-1</sup> längerwellig auftritt.

Daß die untersuchte Substanz im festen Zustand nicht in der salzartigen Struktur **4** vorliegen kann, sondern eine Additionsverbindung **6** sein muß, zeigt auch das Raman-Spektrum. In diesem treten nicht die charakteristischen Linien der Sb-Cl-Schwingungen des regelmäßigen SbCl<sub>6</sub><sup>⊖</sup>-Oktaeders<sup>8)</sup> auf, sondern die typischer Antimon(V)-chlorid-Addukte<sup>9)</sup>.

Die Lewis-Säure ist an das Sauerstoffatom und nicht an das Stickstoffatom von **7** addiert, was eindeutig aus den Lagen der Carbonylabsorptionen hervorgeht. Der Grundzustand dieser Molekeln kann durch die Grenzformen **6a** und **b** bzw. **7a** und **b** zum Ausdruck gebracht werden, wobei im Addukt die Grenzform **6b** in stärkerem Maße die Elektronenverteilung bestimmt als die entsprechende Form **7b** in **7**. Dies bedingt eine Erniedrigung des CO- und eine Erhöhung des CN-Bindungsgrades in **6**, was die niedrigere Frequenz der CO- und die höhere Frequenz der CN-Valenzschwingung gegenüber denen in **7** wiedergibt (siehe Tab. ).



Daß die Bindungsverhältnisse der N-C-O-Gruppierung nach Addition von Lewis-Säuren verändert werden, zeigen exakt die Ergebnisse der Röntgenstruktur-

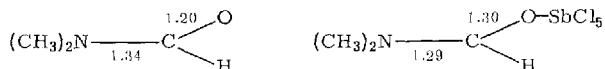
<sup>6)</sup> F. Klages und G. Lucasczyk, Chem. Ber. **96**, 2066 (1963).

<sup>7)</sup> A. Schmidt, Chem. Ber. **99**, 2976 (1966); **100**, 3319, 3725 (1967).

<sup>8)</sup> I. R. Beattie und M. Webster, J. Chem. Soc. **1963**, 38.

<sup>9)</sup> M. Burgard, G. Kaufmann und R. Rohmer, C. R. Acad. Sci., Ser. C **267**, 689 (1968).

untersuchungen an ähnlich gebauten Verbindungen, wie z. B. von DMF und von dessen 1:1-Addukt mit Antimon(V)-chlorid<sup>4</sup>). Im letzteren ist der CO-Bindungsabstand größer, der CN-Bindungsabstand dagegen kleiner als im DMF.



Der von Klages für das Reaktionsprodukt aus 7 und Antimon(V)-chlorid gemachte Strukturvorschlag 4 beruht auf Ergebnissen von Leitfähigkeitsmessungen in flüssigem Schwefeldioxid.

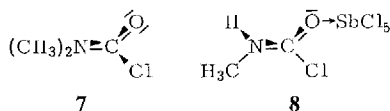
Wir konnten derartige Lösungen bisher noch nicht schwingungsspektroskopisch untersuchen. Lösungen der Substanz in Dichlormethan ergeben jedoch das gleiche Spektrum wie der Festkörper, so daß zumindest auch in diesem Lösungsmittel ein Donor-Acceptor-Komplex vorliegt.

In der Tab. wurden die IR- und Ra-Spektren von 6 und 7 zugeordnet. Die Spektren der *N*-Methylcarbamidsäurehalogenide<sup>10</sup> dienen dazu als Vergleich.

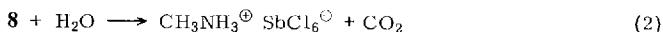
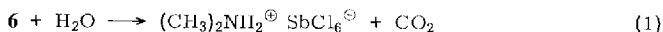
Tab. Zuordnung der IR- und Ra-Spektren des *N,N*-Dimethylcarbamidsäurechlorids (7) und dessen 1:1-Adduktes (6) mit Antimon(V)-chlorid

Zuordnung	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NCOCI (7)		(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NCOCI · SbCl <sub>5</sub> (6)	
	IRflüss.	Raflüss.	IRfest	Rafest
vCH <sub>3</sub>	2936 s	2952 (83, p)	2955 ss	2950 (10)
v <sub>as</sub> NCO	1740 sst	1732 (27, tp)	1625 sst	1630 (15)
δCH <sub>3</sub>	1460 s	1445 (22, tp)	1450 s	1463 (1)
	?	?	1422 mst	1425 (2)
	1412 ss	1415 (7, dp)	1412 mst	1416 (5)
	1369 mst	1375 (60, tp)	1360 mst	1380 (1)
v <sub>s</sub> NCO	1250 mst	1252 (5, tp)	1330 st	1338 (1)
			(1232 m)?	(1240 (0))?
ρCH <sub>3</sub> (Gleichtakt)	1115 Sch	?	1145 m	1152 (2)
ρCH <sub>3</sub> (Gegentakt)	1095 mst	1100 (21, tp)	?	?
γCH <sub>3</sub>	1058 ss	?	1050 s	?
v <sub>as</sub> NC <sub>2</sub>	892 mst	899 (5, tp)	905 sm	920 (1)
v <sub>s</sub> NC <sub>2</sub>	672 mst	677 (100, p)	711 mst	718 (3)
ΓNC <sub>2</sub> <sup>O</sup> <sub>Cl</sub>	665 Sch	?	670 sm	682 (4)
ΔNCO	468 s	470 (8, tp)	?	?
vC-Cl	434 sm	438 (85, tp)		494 (7)
ΔNC <sub>2</sub>	381 m	385 (72, tp)		
ΔCOCl	?	287 (2, tp)		
vSb-Cl				350 (100)
				330 (48)
				299 (21)
				255 (0)
δSb-Cl				182 (20)
				156 (29)
				122 (9)

Im Raman-Spektrum von **7** beobachtet man die intensivste und zudem polarisierte Linie bei  $677\text{ cm}^{-1}$ . Da im *N,N*-Dimethylcarbamidsäureazid<sup>11)</sup> bei  $654\text{ cm}^{-1}$  eine entsprechend intensive Linie auftritt, ordnen wir diese sehr langwelligen Linien den symm.  $\text{NC}_2$ -Valenzschwingungen der Dimethylaminogruppen zu. Auch die  $\text{CCl}$ -Valenzschwingung in **7** absorbiert bei  $438\text{ cm}^{-1}$  (Acetylchlorid  $608\text{ cm}^{-1}$ <sup>12)</sup>) extrem langwellig. Dies läßt sich verstehen, wenn man annimmt, daß die am Stickstoff verfügbaren Elektronen nicht ausschließlich mit denen der Carbonylgruppierung in Resonanz treten, sondern daß sie die Polarisation der  $\text{CCl}$ -Bindung besonders stark fördern. Dadurch erniedrigt sich der kovalente Bindungsanteil und die  $\text{CCl}$ -Kraftkonstante.



Im Rahmen dieser Untersuchung interessierte uns auch die Umsetzung von *N*-Methylcarbamidsäurechlorid mit Antimon(V)-chlorid. Die Komponenten reagieren in Dichlormethan bei  $-78^\circ\text{C}$  im Molverhältnis 1 : 1 zu einem Produkt, das bei Raumtemp. einen hohen Chlorwasserstoff-Dampfdruck aufweist und deshalb weder analytisch noch spektroskopisch völlig einwandfrei als 1 : 1-Additionsverbindung **8** zu identifizieren ist. Die isolierte Substanz ist wie **6** sehr feuchtigkeitsempfindlich und hydrolysiert analog **6** (Gl. (1)) nach Gl. (2) vollständig zu Methylammonium-hexachloroantimonat(V), was spektroskopisch nachgewiesen wurde.



**9**

Die hohe Chlorwasserstofftension von **8** ist verständlich, da nach Beanspruchung von Elektronen des Carbonylsauerstoffs durch die Lewis-Säure die  $\text{NH}$ -Bindung stärker polar wird, was die Abspaltung von Chlorwasserstoff, die nach Gl. (3) verlaufen könnte, begünstigt.

Die analytische und spektroskopische Untersuchung eines bei Raumtemp. längere Zeit gelagerten Produktes ergab jedoch keinen Hinweis auf die Anwesenheit von **9**. Vielmehr spricht alles dafür, daß ein Gemisch mehrerer Substanzen vorliegt.

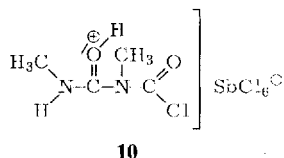
Führt man die Umsetzung im Molverhältnis 1 : 1 nicht bei  $-78^\circ\text{C}$ , sondern bei Raumtemp. durch, dann fällt aus dem Reaktionsgemisch allmählich eine Substanz der Bruttozusammensetzung  $2\text{CH}_3\text{NHCOC}l \cdot \text{SbCl}_5$  aus, während die überstehende Lösung von unumgesetztem Antimon(V)-chlorid gelb gefärbt war.

<sup>10)</sup> W. Buder und A. Schmidt, Spectrochim. Acta, Part A, im Druck.

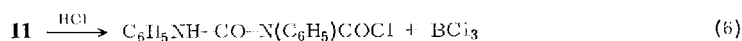
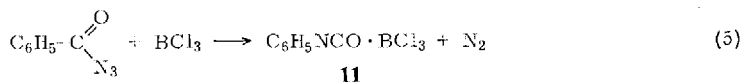
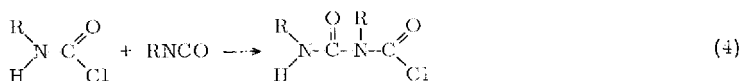
<sup>11)</sup> W. Buder und A. Schmidt, Spectrochim. Acta, Part A, im Druck.

<sup>12)</sup> J. Overend, R. A. Nyquist, J. C. Evans und W. J. Potts, Spectrochim. Acta 17, 1205 (1961).

Bei dem ausgefallenen Produkt handelt es sich um ein protoniertes 2,4-Dimethylalolphansäurechlorid (**10**), das auch aus 2,4-Dimethylalolphansäurechlorid, Chlorwasserstoff und Antimon(V)-chlorid darstellbar ist und von dem wir annehmen, daß das Proton am mittleren Carbonylsauerstoff addiert ist.



2,4-Dialkylalolphansäurechloride entstehen nach *Ulrich et al.*<sup>13)</sup> aus Carbamidsäurechloriden und Isocyanaten nach Gl. (4). *Fahr et al.*<sup>14)</sup> erhielten 2,4-Diphenylalolphansäurechlorid beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von Benzoesäureazid und Bortrichlorid, wobei die Verfasser annehmen, daß die Reaktion nach Gl. (6) über ein Addukt aus Phenylisocyanat und Bortrichlorid abläuft, das nach Gl. (5) gebildet wurde.



Auch die Bildung von **10** dürfte über **9** (Gl. (3)) in Gegenwart von Chlorwasserstoff analog *Ulrich* und *Fahr* erfolgt sein.

Über eingehende Untersuchungen zu diesem Problem wird später berichtet.

Herrn Prof. Dr. *E. Allenstein* und dem *Institut für Anorganische Chemie* danken wir für die Überlassung von Chemikalien und Geräten. Dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* sind wir für finanzielle Unterstützung zu Dank verpflichtet.

## Experimenteller Teil

Die IR-Spektren wurden als Verreibungen in Nujol bzw. Hostaflonöl und für **6** als Lösungen in Dichlormethan mit einem linear in Wellenzahlen registrierenden Perkin-Elmer-Spektrophotometer PE 457 aufgenommen. Die Raman-Spektren wurden mit einem Coderg Laser-Ramangerät RS 100 aufgenommen. Alle Umsetzungen wurden in wasserfreiem Dichlormethan und unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit durchgeführt.

1) *1:1-Addukt 6* aus *N,N*-Dimethylcarbamidsäurechlorid (**7**) und Antimon(V)-chlorid: Darstellung nach *Klages*<sup>6)</sup>.

2) *N*-Methylcarbamidsäurechlorid: In eine Lösung von 11,4 g (0,2 mol) Methylisocyanat in ca. 30 ml Dichlormethan wurde bei  $-78^\circ\text{C}$  bis zur Sättigung Chlorwasserstoff eingeleitet.

<sup>13)</sup> *H. Ulrich, J. N. Tilly und A. A. R. Sayigh, J. Org. Chem.* **29**, 2401 (1964).

<sup>14)</sup> *E. Fahr und L. Neumann, Liebigs Ann. Chem.* **721**, 14 (1969).

Der ausfallende Niederschlag löst sich beim Anwärmen ab  $-30^{\circ}\text{C}$  vollständig auf. Nach Abziehen des Lösungsmittels bei  $0^{\circ}\text{C}$  i. Vak. wurde eine farblose, feinkristalline Substanz erhalten. Ausb. 18 g (96%), Schmp.  $40-41^{\circ}\text{C}$  im geschlossenen Röhrchen (Lit.<sup>15)</sup>:  $96^{\circ}\text{C}$ ).

$\text{C}_2\text{H}_4\text{ClNO}$  (93.5) Ber. C 25.69 H 4.31 Cl 37.91 N 14.98

Gef. C 25.50 H 4.10 Cl 37.80 N 14.90

3) *Versuch zur Darstellung des 1:1-Adduktes 8 aus N-Methylcarbamidsäurechlorid und Antimon(V)-chlorid*: Zu einer Suspension von 3.16 g (33.8 mmol) N-Methylcarbamidsäurechlorid in ca. 10 ml Dichlormethan wurde bei  $-78^{\circ}\text{C}$  unter Rühren langsam eine Lösung von 10.1 g (33.8 mmol) Antimon(V)-chlorid in ca. 10 ml Dichlormethan getropft. Nach kurzzeitigem Auflösen des Bodenkörpers während der Antimon(V)-chlorid-Zugabe bildete sich ein schwach gelb gefärbter Niederschlag, der abfiltriert und ohne Nachwaschen i. Vak. bei  $-40^{\circ}\text{C}$  getrocknet wurde. Diese Substanz ist extrem feuchtigkeitsempfindlich und zeigt bei Raumtemp. einen hohen Chlorwasserstoff-Dampfdruck, was eine C,H,N-Bestimmung unmöglich machte.  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_6\text{NOSb}$  (392.5) Ber. Cl 54.19 Sb 31.02 Gef. Cl 51.4, 51.9, 53.4 Sb 29.9, 30.4, 30.8

4) *Darstellung des protonierten 2,4-Dimethylallophansäurechlorids (10)*

a) 3.48 g (37.2 mmol) N-Methylcarbamidsäurechlorid in 10 ml Dichlormethan wurden bei  $-78^{\circ}\text{C}$  mit einer Lösung von 11.12 g (37.2 mmol) Antimon(V)-chlorid in 20 ml Dichlormethan versetzt. Nach Anwärmen des Reaktionsgemisches auf Raumtemp. hatte sich der primär ausgefallene Niederschlag, der aus **8** besteht, vollständig gelöst. Nach ca. 48stdg. Aufbewahren hatte sich ein nahezu farbloser, feinkristalliner Niederschlag abgeschieden, der nach Abfiltrieren und Waschen mit Dichlormethan i. Vak. getrocknet wurde. Praktisch unlöslich in Dichlormethan. Ausb. 4.9 g (54%); Schmp.  $116^{\circ}\text{C}$ .

IR: 3290 mbr, 2960 ss, 1715 mst, 1695 sst, 1660 st, 1560 st, 1540 Sch, 1465 sm, 1455 sm, 1430 m, 1420 m, 1290 st, 1150 st, 1080 st, 1005 m, 895 s, 739 ss, 719 st,  $688\text{ cm}^{-1}$  s.

$\text{C}_4\text{H}_8\text{Cl}_7\text{N}_2\text{O}_2\text{Sb}$  (486.0) Ber. C 9.88 H 1.45 Cl 51.06 N 5.76 Sb 25.05

Gef. C 9.77 H 1.77 Cl 51.22 N 5.78 Sb 24.92

b) In die Lösung von 3.01 g (20 mmol) 2,4-Dimethylallophansäurechlorid<sup>11)</sup> in 20 ml Dichlormethan wurde bei  $0^{\circ}\text{C}$  bis zur Sättigung Chlorwasserstoff eingeleitet. Anschließend wurde unter Rühren eine Lösung von 6.0 g (20.0 mmol) Antimon(V)-chlorid in 10 ml Dichlormethan zuge tropft. Sofort fiel ein nahezu farbloser, aus **10** bestehender Niederschlag, der abfiltriert, gewaschen und i. Vak. getrocknet wurde. Ausb. 9.5 g (98%). Analyse wie vorstehend.

<sup>15)</sup> L. Gattermann und G. Schmidt, Liebigs Ann. Chem. **244**, 34 (1888).