

## Darstellung und Untersuchung von dichlormethyl-substituierten Aminen und Formamidinen

Eckhard Allenstein\* und Falk Sille<sup>1)</sup>

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

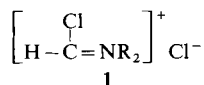
Eingegangen am 23. Mai 1977

*N,N,N'*-Tris(dichlormethyl)formamidin (**8**), *N*-Methyl-, *N*-Ethyl-, *N*-Phenyl-bis(dichlormethyl)-amin (**10a**, **b**, **c**) und Tris(dichlormethyl)amin (**9**) wurden durch Chlorierung der mehrfach formylierten Amine **2**, **3** und **4** mit Phosphorpentachlorid erhalten. Die Verbindungen erwiesen sich als Moleküle mit kovalenten Kohlenstoff-Chlor-Bindungen. Durch Reaktion mit Antimon(V)-chlorid oder Aluminium(III)-chlorid wurde ein Chlorid-Ion von einer Dichlormethylgruppe abgespalten. **8** ließ sich durch Chlorwasserstoff in Gegenwart von Antimon(V)-chlorid protonieren. Das Schwingungsspektrum von **9** wurde zugeordnet. Die Umsetzung von *N*-Methyldiformamid (**3a**) mit Thionylchlorid führt zu dem bereits bekannten *N*-Dichlormethyl-*N,N'*-dimethylformamidinium-chlorid (**11**).

### Preparation and Investigation of Dichloromethyl-substituted Amines and Formamidines

*N,N,N'*-Tris(dichloromethyl)formamidine (**8**), *N*-methyl-, *N*-ethyl-, *N*-phenyl-bis(dichloromethyl)-amine (**10a**, **b**, **c**) and tris(dichloromethyl)amine (**9**) were prepared by chlorination of the polyformylated amines **2**, **3**, and **4** with phosphorus pentachloride. The compounds were proven to be molecules with covalent carbon-chlorine-bonds. By reaction with antimony(V) chloride or aluminium chloride a chloride ion could be split off from a dichloromethyl group. **8** could be protonated by hydrogen chloride in the presence of antimony(V) chloride. The vibrational spectrum of **9** was assigned. The reaction of *N*-methyldiformamide (**3a**) with thionyl chloride led to the already well-known *N*-dichloromethyl-*N,N'*-dimethylformamidinium chloride (**11**).

Amidchloride *N,N*-disubstituierter Formamide sind bereits in größerer Zahl bekannt. Sie wurden durch Umsetzung entsprechender Säureamide mit Phosgen, Thionylchlorid oder Phosphorpentachlorid dargestellt und erwiesen sich als Salze der Form **1** mit ausgeprägter Tendenz zur Reaktion mit nucleophilen Partnern<sup>2)</sup>.



Im Zusammenhang mit der Darstellung und Untersuchung mehrfach formylierter Amine<sup>3,4)</sup> lag es nahe zu versuchen, auch das Diformamid (**2**), sein *N*-Methyl-, *N*-Ethyl-

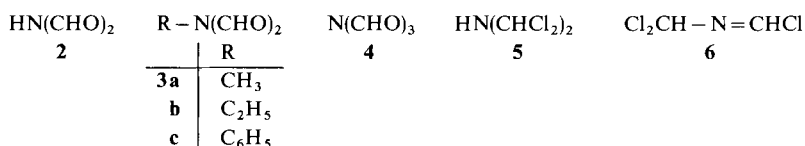
<sup>1)</sup> F. Sille, Teil der Dissertation, Univ. Stuttgart 1976.

<sup>2)</sup> H. Eilingsfeld, M. Seefelder und H. Weidinger, Angew. Chem. **72**, 836 (1960); siehe dort weitere Literatur.

<sup>3)</sup> E. Allenstein und V. Beyl, Chem. Ber. **100**, 3551 (1967).

<sup>4)</sup> E. Allenstein, V. Beyl und W. Eitel, Chem. Ber. **102**, 4089 (1969).

und *N*-Phenyl-Derivat (**3a**, **b** und **c**) sowie das Triformamid (**4**) in die entsprechenden Amidchloride zu überführen. Das hierbei aus **4** zu erwartende Tris(dichlormethyl)amin (**9**) ist bereits von Grohe et al.<sup>5)</sup> durch Chlorierung der Methylgruppen des *N,N*-Dimethylformamid-chlorids (**1**, R = CH<sub>3</sub>) dargestellt und durch Hydrolyse mit Ameisensäure in das von uns<sup>4)</sup> gleichzeitig auf anderem Wege erhaltene Triformamid übergeführt worden.



Zur Chlorierung der Formylgruppen der Verbindungen **2**–**4** erwies sich Phosphorpentachlorid als geeignetes Agens, während Phosgen unter den gewählten Bedingungen nicht reagierte und Thionylchlorid bei der Umsetzung mit *N*-Methylidformamid (**3a**) zu einem bekannten, jedoch hier nicht erwarteten Reaktionsprodukt führte.

#### *N,N,N'*-Tris(dichlormethyl)formamidin (**8**)

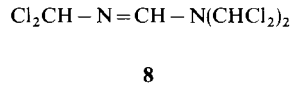
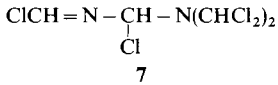
Für die Umsetzung von Diformamid (**2**) mit Phosphorpentachlorid erwarteten wir die Bildung des Bis(dichlormethyl)amins (**5**) oder des chlorwasserstoffärmeren *N*-(Dichlormethyl)chlormethylenamins (**6**).

Aus **6** erhofften wir, durch Chloridabspaltung mit Antimon(V)-chlorid ein allenartiges Kation zu erhalten, analog der Umsetzung von Trichlormethylisocyanid-dichlorid Cl<sub>3</sub>C – N = CCl<sub>2</sub><sup>6)</sup> mit Antimon(V)-chlorid zu dem allenartigen Kation [Cl<sub>2</sub>C = N = CCl<sub>2</sub>]<sup>6) 7)</sup>. Bei der Umsetzung von **2** mit Phosphorpentachlorid erhielten wir jedoch weder **5** noch **6**. Vielmehr bildet sich unter Chlorwasserstoffentwicklung ein destillierbares, bei Raumtemperatur erstarrendes, farbloses Produkt vom Schmp. 35°C, dem aufgrund von Elementaranalyse und Molmassebestimmung die Bruttozusammensetzung C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>6</sub>N<sub>2</sub> zukam und das damit einem Dimeren von **6** entsprach. Das Produkt löste sich nur schwer in Wasser und wurde von diesem nur langsam hydrolysiert. In organischen Lösungsmitteln wie Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Diethylether oder Petrolether war es dagegen gut löslich. Dieses Lösungsverhalten deutete auf ein nicht salzartiges Molekül mit kovalenten Kohlenstoff-Chlor-Bindungen hin. Im Protonenresonanzspektrum (Tab. 1) waren außerdem nur drei Signale zu beobachten, vereinbar mit den Konstitutionen **7** und **8**, die sich aber aufgrund dieser Untersuchung nicht eindeutig unterscheiden ließen. Eine Klärung brachte das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (Tab. 1), nach dem die Formel **8** als sehr wahrscheinlich angesehen werden mußte. Denn für das Formamidin-Kohlenstoffatom dieses Isomeren war eine deutlich schwächere Abschirmung als für die drei übrigen C-Atome zu erwarten, während in **7** die chemischen Verschiebungen der beiden monochlorsubstituierten C-Atome nicht so differieren sollten, wie sich bei der <sup>13</sup>C-NMR-Aufnahme zeigte. Die Signale des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums konnten danach eindeutig zugeordnet werden (Tab. 1).

<sup>5)</sup> K. Grohe, E. Klauke, H. Holschmidt und H. Heitzer, Liebigs Ann. Chem. **730**, 140 (1969).

<sup>6)</sup> H. Holschmidt, Angew. Chem. **74**, 848 (1962); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **2**, 632 (1962); W. Prandtl und K. Sennewald, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **62**, 1764 (1929).

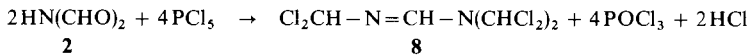
<sup>7)</sup> A. Schmidt, Chem. Ber. **105**, 3050 (1972).



Tab. 1.  $^{13}\text{C}$ -NMR- (in  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ) und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (in  $\text{CDCl}_3$ ) des  $N,N,N'$ -Tris(dichlormethyl)formamidins (**8**), TMS interner Standard

	$\delta\text{C}$	Int.	$\delta\text{H}$	$J$ [Hz]	Int.
$-\text{N}=\text{CH}-$	149.08	1	8.44 d	1.5	1
$\text{Cl}_2\text{CH}-\text{N}=\text{CH}-$	85.89	1	7.31 d	1.5	1
$-\text{N}(\text{CHCl}_2)_2$	76.35	2	7.68 s		2

### Die Bildung von **8** nach der Bruttogleichung

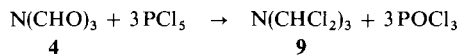


kann man sich formal durch je eine intra- und intermolekulare Chlorwasserstoffabspaltung aus zwei Molekülen **5** vorstellen. Über den tatsächlichen Reaktionsablauf können jedoch keine sicheren Angaben gemacht werden, da es nicht gelang, Zwischenprodukte abzufangen. Vermutlich spielen Additionskomplexe ähnlich den Vilsmeier-Haack-Reagentien mit positivierten Amidkohlenstoffen für die Kondensationsreaktionen eine große Rolle.

Bei Solvolyse von **8** mit überschüssiger Ameisensäure bildete sich das Diformamid zurück, das analytisch und IR-spektroskopisch nachgewiesen wurde. Bildung eines  $N,N,N'$ -Triformylformamidins bei Hydrolyse mit der berechneten Menge Ameisensäure war nicht festzustellen.

### Tris(dichlormethyl)amin (**9**)

Umsetzung von Triformamid (**4**) mit der berechneten Menge Phosphorpentachlorid lieferte zu  $>80\%$  das Tris(dichlormethyl)amin (**9**) als farblosen, sublimierbaren Feststoff vom Schmp.  $172^\circ\text{C}$ .



Es zeigt die gleichen chemischen und physikalischen Eigenschaften wie das von Grohe et al.<sup>5)</sup> auf anderem Weg erhaltene Produkt. Hervorzuheben ist die Schwerlöslichkeit in Wasser, von dem es kaum oder nur sehr langsam angegriffen wird. Dieses Verhalten ist nur schwer vereinbar mit einer mit **1** vergleichbaren salzartigen Struktur und läßt somit auf kovalente Kohlenstoff-Chlor-Bindungen schließen. Dies bestätigt auch das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum, in dem nur ein einziges Singulettssignal ( $\delta = 7.30$  in  $\text{CDCl}_3$  gegen TMS als internen Standard; Lit.<sup>5)</sup>:  $7.27$  in  $\text{CCl}_4$ ) beobachtet wurde. Außerdem war im Doppelbindungsbereich des IR-Spektrums keine  $\text{C}=\text{N}$ -Valenzabsorption zu sehen, die bei Vorliegen einer ionogenen Form hätte beobachtet werden müssen.

### Alkyl- und Phenyl-bis(dichlormethyl)amine **10**

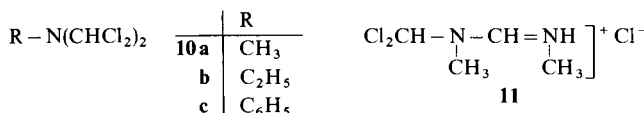
Durch Umsetzung der Diformylamin-Derivate **3a-c** mit der entsprechenden Menge Phosphorpentachlorid waren  $N$ -Methyl- (**10a**) und  $N$ -Ethyl-bis(dichlormethyl)amin

(10b) als farblose, sehr hydrolyseempfindliche Flüssigkeiten von eigentümlichem Geruch erhältlich. Das *N*-Phenylderivat 10c schmilzt bei 75°C.

In den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (Tab. 2) waren neben den zu erwartenden Signalen für die Alkyl- bzw. Phenylgruppen jeweils nur ein scharfes Singulettsignal für die Protonen der Dichlormethylgruppen zu beobachten. In den IR- und Ramanspektren wurden keine C=N-Valenzabsorptionen gefunden. Demnach liegen auch hier nicht salzartige Amidchloride, sondern Moleküle mit kovalenten C-Cl-Bindungen vor.

Tab. 2. <sup>1</sup>H-NMR-Daten von 9 und 10 in CDCl<sub>3</sub> gegen TMS als internen Standard

	δCH	Int.	δCH <sub>2</sub>	Int.	δCH <sub>3</sub>	Int.	δC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Int.
10a	6.97 s	2			2.87 s	3		
b	7.06 s	2	3.13 q	2	1.32 t	3		
c	7.28 s	2					7.48 m	5
9	7.30 s							



#### Umsetzung von *N*-Methyldiformamid (3a) mit Thionylchlorid

Der Versuch, *N*-Methyldiformamid (3a) mit Thionylchlorid zu chlorieren, führte nicht zu dem erwarteten 10a. Bei allen Ansätzen bildete sich neben Chlorwasserstoff und Kohlenmonoxid eine Festsubstanz, die sich als *N*-Dichlormethyl-*N,N'*-dimethylformamidiinium-chlorid (11) erwies, das auf anderem Wege von Jentzsch<sup>8)</sup> aus *N*-Methylformamid und Phosgen dargestellt worden war.

Die auf beiden Wegen dargestellten Produkte stimmten in allen Eigenschaften überein. Vermutlich spaltete sich bei der Umsetzung von 3a mit Thionylchlorid aus dem primär gebildeten Additionskomplex neben Schwefeldioxid auch Kohlenmonoxid ab. Zwischenprodukte konnten jedoch nicht isoliert werden.

Im IR-Spektrum von 11 fiel die relativ langwellige Lage und große Breite der NH-Valenzabsorption mit dem Maximum bei 2790 cm<sup>-1</sup> auf. Dies weist auf das Vorliegen einer Wasserstoffbrückenbindung mit der NH-Gruppe als Protonendonator und dem Chlorid-Anion als Protonenacceptor hin.

Bei Umsetzung von 11 mit Antimon(V)-chlorid erhielten wir quantitativ das gewünschte Hexachloroantimonat(V) als farblosen Feststoff. Sein IR-Spektrum stimmt mit dem der Ausgangsverbindung im Bereich von 2000–600 cm<sup>-1</sup> weitgehend überein. Charakteristisch ist jedoch das Auftreten einer scharfen NH-Valenzabsorption bei 3341 cm<sup>-1</sup>. Ihre kurzwellige Verschiebung beruht auf einer Beseitigung der Wasserstoffbrückenbindung zum – verglichen mit dem Chlorid-Anion – erheblich größeren Hexachloroantimonat(V)-Anion, das erfahrungsgemäß nicht mehr als Acceptor in Wasserstoffbrücken fungieren kann.

<sup>8)</sup> W. Jentzsch, Chem. Ber. 97, 1361, 2755 (1964).

## Schwingungsspektren

Eine Strukturermittlung des *N,N,N'*-Tris(dichlormethyl)formamidins (**8**) auf schwingungsspektroskopischem Wege erschien wegen der Größe des Moleküls und der fehlenden Symmetrie wenig sinnvoll. Die sehr intensive Bande bei  $1669\text{ cm}^{-1}$  mußte der C=N-Valenzschwingung zugeordnet werden. Im Bereich  $1400\text{--}800\text{ cm}^{-1}$  konnte zwischen CH-Deformationen und Valenzschwingungen des C-N-Gerüsts nicht mehr unterschieden werden. Im Erwartungsbereich  $800\text{--}600\text{ cm}^{-1}$  für C-Cl-Valenzschwingungen waren vier starke Absorptionen zu beobachten.

Während Amidchloride des Typs **1** sich als ionogene Salze erwiesen, existieren die dichlormethylierten Amine **9** und **10** als Moleküle mit kovalenten Kohlenstoff-Chlor-Bindungen, was sehr deutlich aus den Kernresonanzspektren zu ersehen ist. Dies bedeutet, daß sich zwischen Stickstoff und Kohlenstoff keine Doppelbindungen ausbilden konnten. Damit war wegen der  $sp^3$ -Hybridisierung des Stickstoffs eine nichtplanare, pyramidale Konfiguration anzunehmen.

Tab. 3. Schwingungsspektrum des Tris(dichlormethyl)amins (**9**)

IR <sub>fest</sub>	RE <sub>Benzol</sub>	Zuordnung (Rasse)
3016 m	3016 (4) <sup>a)</sup>	$\nu\text{CH}$ A + E
2702 s		
2537 s - m		1332 + 1200 = 2537
		1381 + 1156 = 2537
2485 s		1332 + 1156 = 2488
2355 s		1200 + 1156 = 2356
2309 s		$2 \times 1156 = 2312$
2084 s - m		1381 + 697 = 2078
1956 s		1200 + 762 = 1962
1720 s - m		1381 + 345 = 1726
1381 sst	1385 (3) dp	} $\delta\text{CH}$ 2A + 2E
1334 Sch	1332 (1) p	
1304 s	—	
1200 Sch	1200 (1) <sup>a)</sup>	
1182 Sch		
1158 sst	1161 (1) <sup>a)</sup>	$\nu_{\text{as}}\text{NC}_3$ , E
955 s	943 (2) <sup>a)</sup>	700 + 243 = 943
		802 + 136 = 938
831 Sch		700 + 136 = 836
800 st	802 (4) p	$\nu_{\text{s}}\text{NC}_3$ , A
762 sst	—	$\nu_{\text{as}}\text{CCl}_2$ , E
738 st	740 (0) <sup>a)</sup>	$\nu_{\text{as}}\text{CCl}_2$ , A
723		
697 Sch	700 (16) dp	$\nu_{\text{s}}\text{CCl}_2$ , E
670 Sch	670 (66) p	$\nu_{\text{s}}\text{CCl}_2$ , A
493 st	496 (12) tp	$\delta\text{NC}_3 + \delta\text{CCl}_2$
—	343 (100) p	$\delta\text{CCl}_2$ , A
286 m - st	290 (0) <sup>a)</sup>	} $\delta\text{Gerüst}$ , $\tau\text{CHCl}_2$ , $\omega\text{CCl}_2$ , $\rho\text{CCl}_2$
	243 (16) dp	
	200 (10) p	
	136 (14) <sup>a)</sup>	

sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach, ss = sehr schwach, Sch = Schulter, p = polarisiert, tp = teilpolarisiert, dp = depolarisiert.

<sup>a)</sup> Dem Festkörperspektrum entnommen.

Für das Tris(dichlormethyl)amin (**9**) waren aufgrund der geringen Anzahl an Absorptionen in den Schwingungsspektren von den möglichen Konfigurationen die der Punktgruppen  $C_1$  und  $C_s$  von vornherein auszuschließen, jedoch konnte nicht eindeutig zwischen  $C_{3v}$ - und  $C_3$ -Symmetrie unterschieden werden. Bei Punktgruppe  $C_3$  sollten die  $\nu_{as}CCl_2$ ,  $\delta CH$ ,  $\tau CHCl_2$  und  $\rho CCl_2$  jeweils als Gleichtaktbewegungen der Rasse A beobachtbar sein, während bei Vorliegen der Punktgruppe  $C_{3v}$  diese vier Schwingungen in der Rasse  $A_2$  sowohl IR- als auch Raman-inaktiv sein sollten. Die Beobachtung der  $\nu_{as}CCl_2$  und  $\delta CH$  als Gleichtaktbewegungen machte die Konfiguration der Punktgruppe  $C_3$  wahrscheinlich und erlaubte die Zuordnung fast aller Banden (Tab. 3), wobei die  $\tau CHCl_2$ - und  $\rho CCl_2$ -Schwingungen nicht lokalisierbar waren.

Dagegen mußte die Zuordnung der IR- und Ramanbanden der Verbindungen **10a** und **b** auf die Valenzabsorptionen des  $NC_3$ -Gerüsts und der  $CCl_2$ -Gruppen beschränkt bleiben. Wie Tab. 4 zeigt, waren beim Methyl- und Ethylvertreter von **10** wegen des von den Dichlormethylgruppen verschiedenen Restes R eine Aufspaltung der antisymmetrischen  $NC_3$ -Valenzschwingung in zwei Absorptionen  $\nu_{as}$  und  $\nu'_{as}$  zu beobachten, die bei **9** wegen der Gleichheit aller drei Substituenten am Stickstoff nicht mehr möglich ist. Für die erwarteten C–Cl-Valenzschwingungen, jeweils in Gleich- und Gegentaktbewegung, wurden im Bereich von  $640 - 760\text{ cm}^{-1}$  tatsächlich vier Absorptionsmaxima gefunden.

Tab. 4.  $NC_3$ - und  $CCl_2$ -Valenzabsorptionen in den IR- und Ramanspektren von **9**, **10a** und **10b**

	N(CHCl <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ( <b>9</b> )		H <sub>3</sub> C–N(CHCl <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>10a</b> )		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> –N(CHCl <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>10b</b> )	
	IR <sub>fest</sub>	RE <sub>Benzol</sub>	IR <sub>fl.</sub>	RE <sub>fl.</sub>	IR <sub>fl.</sub>	RE <sub>fl.</sub>
$\nu_{as}NC_3$	1158 sst	1161 (1) <sup>a)</sup>	1195 st	1197 (3)	1197 sst	1199 (4)
$\nu'_{as}NC_3$			888 s–m	892 (31)	862 st	865 (22)
$\nu_sNC_3$	800 st	802 (4)	806 m	807 (40)	795 st	798 (4)
$\nu CCl_2$	$\left\{ \begin{array}{l} 762\text{ st} \\ 738\text{ st} \\ 697\text{ Sch} \\ 670\text{ Sch} \end{array} \right.$	–	746 st	747 (14)	755 Sch	758 (5)
		740 (0) <sup>a)</sup>	720 Sch	725 Sch	728 sst	728 Sch
		700 (16)	689 sst	688 (36)	690 sst	692 (50)
		670 (66)	650 Sch	654 (75)	640 Sch	643 (50)

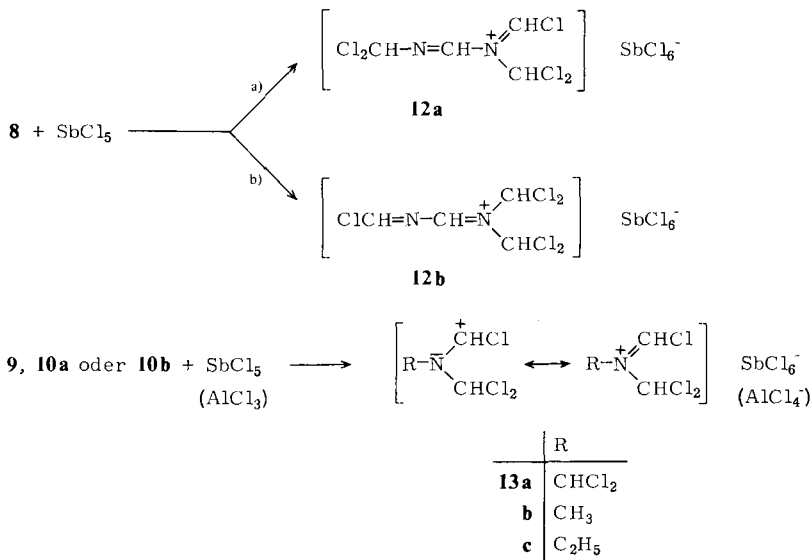
<sup>a)</sup> Dem Festkörperspektrum entnommen.

### Salzbildung durch Chloridabspaltung

Die Verbindungen **8**, **9** und **10** erwiesen sich als Moleküle mit kovalenten Kohlenstoff-Chlor-Bindungen. Durch Reaktion mit starken Lewis-Säuren wie Antimon(V)-chlorid oder Aluminium(III)-chlorid versuchten wir eine der Formel **1** analoge ionogene Struktur durch ein komplexes Anion zu stabilisieren.

Durch Umsetzung von **8** mit Antimon(V)-chlorid erhielten wir ein Hexachloroantimonat(V), dessen IR-Spektrum im Doppelbindungsbereich zwei Banden bei  $1641$  und  $1555\text{ cm}^{-1}$  aufwies, die C=N-Valenzschwingungen zuzuordnen sind. Im freien **8** war dagegen nur eine C=N-Valenzabsorption bei  $1669\text{ cm}^{-1}$  zu beobachten.

Bei der Chloridabstraktion unter Bildung eines Hexachloroantimonats(V)-Anions mußte zwangsläufig eine weitere C=N-Doppelbindung ausgebildet werden. Es bleibt jedoch offen, welche der beiden isomeren Formen **12a** oder **12b** des Kations vorlag. Die geringe Löslichkeit des Hexachloroantimonats verhinderte die Aufnahme von NMR-Spektren, die wesentlich zur Strukturaufklärung hätten beitragen können.



Bei der Umsetzung der Amine **9**, **10a** und **10b** mit Antimon(V)-chlorid oder Aluminium(III)-chlorid in Methylenechlorid fielen die erwarteten Salze aus.

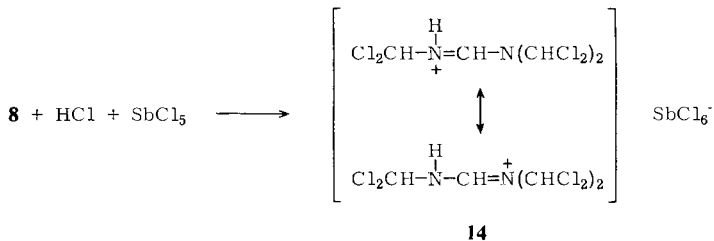
Die Salzstrukturen sind eindeutig durch intensive C=N-Absorptionen bei 1617 bzw. 1619  $\text{cm}^{-1}$  (**13b** bzw. **13c**) sowie durch die Absorptionen der antisymmetrischen  $\text{SbCl}_6^-$ - bzw.  $\text{AlCl}_4^-$ -Valenzschwingungen bei 334 bzw. 470  $\text{cm}^{-1}$  belegt. Beim Reaktionsprodukt **13a** aus Tris(dichlormethyl)amin (**9**) und Antimon(V)-chlorid oder Aluminium(III)-chlorid tritt im IR-Spektrum die intensive C=N-Absorption bei 1571  $\text{cm}^{-1}$  auf.

### Versuche der Protonierung

Von den dargestellten Verbindungen **8**, **9** und **10** war keine Bildung isolierbarer Ammonium- und Formamidinium-Salze mit Chlorwasserstoff zu erwarten. Denn die schwache Basizität der eventuell protonierbaren Stickstoffatome im Zusammenhang mit der Ausbildung sehr starker Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Kationen und Chlorid-Anionen ließ, wenn überhaupt, nur extrem instabile Salze erwarten. Eine Aussicht bestand nur, wenn durch Herstellung von Salzen mit großen Komplexanionen, z. B. von Hexachloroantimonat(V), die destabilisierende Wirkung von Wasserstoffbrückenbindungen unterbunden wird.

Durch Reaktion von **8** mit Chlorwasserstoff und Antimon(V)-chlorid erhielten wir eine farblose Festsubstanz, die analytisch der Erwartung für ein *N,N,N'*-Tris(dichlormethyl)-formamidinium-hexachloroantimonat(V) (**14**) entsprach.

Die Bildung des Formamidinium-Kations wird durch die NH-Valenzabsorptionsbande bei 3230  $\text{cm}^{-1}$  nachgewiesen; deren Schärfe und relativ kurzwellige Lage lassen darauf schließen, daß die NH-Gruppe an keiner Wasserstoffbrückenbindung beteiligt ist. Die im Doppelbindungsbereich bei 1655  $\text{cm}^{-1}$  auftretende intensive Bande kann nur der antisymmetrischen  $\text{CN}_2^-$ -Valenzschwingung einer Amidiniumgruppe zugeordnet werden.



Die Lage entspricht der  $\nu_{\text{as}}\text{CN}_2$  der entsprechenden Amidiniumgruppe des *N*-deutერიerten *N*-(Dichlormethyl)formamidinium-chlorids<sup>9)</sup>, bei dem im Gegensatz zur nicht deuterierten Verbindung keine Kopplung zwischen der  $\nu_{\text{as}}\text{CN}_2$  und der  $\delta\text{NH}_2$ -Deformationsschwingung möglich ist. Die Beobachtung nur einer Absorption im Doppelbindungsbereich im Gegensatz zum zuvor beschriebenen, durch ionogene Abspaltung eines Chlors erhältlichen Hexachloroantimonat(V) ist zusammen mit dem Auftreten der NH-Valenzabsorption und der antisymmetrischen  $\text{SbCl}_6^-$ -Valenzschwingung bei  $336\text{ cm}^{-1}$  beweisend für die Bildung eines durch Protonierung zustande gekommenen Kations mit einem  $\text{SbCl}_6^-$ -Anion.

Eine Protonierung der dichlormethylierten Amine **9** und **10** mit Chlorwasserstoff in Gegenwart von Antimon(V)-chlorid unter Ausbildung von Ammoniumstrukturen war nicht zu erzielen. Vielmehr bildeten sich bei derartigen Umsetzungen die durch Chloridabstraktion erhältlichen Salze. Der Grund für die ausbleibende Protonierung ist sicher die durch elektronische und sterische Effekte verminderte Basizität der dichlormethylierten Amine.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* sind wir für finanzielle Hilfe zu Dank verpflichtet.

## Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin-Elmer-Gerät, Modell PE 457, bei Flüssigkeiten in kapillarer Schicht, bei Festkörpern als Hostafon- bzw. Nujol-Verreibungen zwischen CsBr-Scheiben. Raman-Spektren: Coderg Spektrophotometer PHO; Anregung mit der  $4880\text{-\AA}$ -Linie eines Argon-Gaslasers.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren: mit WP 60 der Firma Bruker gegen TMS als internen Standard in  $\text{CDCl}_3$ -Lösungen. Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **8** wurde mit dem Gerät HX 90 der Firma Bruker in  $[\text{D}_6]$ Aceton gegen TMS als internen Standard aufgenommen. Für Aufnahme und Diskussion des Spektrums danken wir Herrn Dr. P. Fischer vom Institut für Organische Chemie der Universität Stuttgart.

### Allgemeine Darstellungsmethode

Zu Aufschlammungen von Phosphorpentachlorid in Petrolether ( $50\text{--}70^\circ\text{C}$ ) oder Tetrachlorkohlenstoff wurden die mehrfach formylierten Amine portionsweise zugegeben. Unter Erwärkung bildeten sich klare Lösungen, aus denen das Lösungsmittel und entstandenes Phosphoroxychlorid abdestilliert wurden. Die verbleibenden Rückstände wurden i. Vak. destilliert bzw. sublimiert. Bei allen Operationen wurde unter strengstem Feuchtigkeitsschluss gearbeitet.

*N,N,N'*-Tris(dichlormethyl)formamidin (**8**): Ansatz: 10.6 g Diformamid (**2**) (0.145 mol), 60.5 g  $\text{PCl}_5$  (0.29 mol), 65 ml  $\text{CCl}_4$ . Ausb. 18.6 g (88%), Sdp.  $68\text{--}69^\circ\text{C}/0.1\text{ Torr}$ , Schmp.  $35^\circ\text{C}$ .

<sup>9)</sup> E. Allenstein, A. Schmidt und V. Beyl, Chem. Ber. **99**, 431 (1966).



IR (flüssig): 3028 s – m, 2960 ss, 2600 ss, 2510 ss, 2400 ss, 2310 ss, 2205 ss, 2118 ss, 2050 ss, 1706 Sch, 1669 sst, 1408 m – st, 1375 m – st, 1335 m, 1277 s – m, 1228 st, 1202 st, 1183 sst, 1160 Sch, 1056 Sch, 1030 st – sst, 970 ss, 944 m, 817 s – m, 752 sst, 725 Sch, 696 m, 635 s – m, 531 s, 485 ss, 452 s – m, 420 ss, 388 ss, 332, 292 ss, 269  $\text{cm}^{-1}$  ss. – Raman (flüssig): 3024 (7) dp, 2995 (4) p, 1709 Sch, 1671 (89) tp, 1406 (4), 1377 (28) tp, 1335 (6) tp, 1277 (40) tp, 1228 (1), 1206 (13) tp, 1183 (9) tp, 1171 Sch, 1058 Sch, 1033 (27) tp, 974 (5) dp, 947 (10) dp, 820 (15) dp, 755 (50) tp, 722 (100) p, 699 Sch, 638 (50) p, 535 (27) dp, 489 (18) dp, 455 (11) dp, 421 (1) dp, 391 (23) dp, 337 (56) tp, 290 (4) tp, 275 (9) dp, 240 (19) dp, 227 (14), 179 (27) dp, 145  $\text{cm}^{-1}$  (8) dp.

$\text{C}_4\text{H}_4\text{Cl}_6\text{N}_2$  (292.8) Ber. C 16.41 H 1.38 Cl 72.65 N 9.57  
Gef. C 16.31 H 1.38 Cl 73.08 N 9.56  
Molmasse 293 (kryoskop. in Benzol)

*Tris(dichlormethyl)amin* (9): Ansatz: 9.0 g Triformamid (4) (0.09 mol), 55.6 g  $\text{PCl}_5$  (0.27 mol), 60 ml  $\text{CCl}_4$ . Ausb. 19.0 g (80%), Schmp. 172°C (Lit.<sup>5)</sup> 171 – 173°C), Subl.-P. 70°C Bad/0.1 Torr.

$\text{C}_3\text{H}_3\text{Cl}_6\text{N}$  (265.8) Ber. C 13.56 H 1.14 Cl 80.03 N 5.27  
Gef. C 13.54 H 1.11 Cl 79.51 N 5.23  
Molmasse 263 (kryoskop. in Benzol)

*N,N-Bis(dichlormethyl)methylamin* (10a): Ansatz: 31.0 g *N*-Methyldiformamid (0.36 mol), 151.0 g  $\text{PCl}_5$  (0.73 mol), 150 ml Petrolether. Ausb. 65.0 g (92%), Sdp. 79°C/10 Torr.

IR (flüssig): 3024 s – m, 2985 s, 2942 s – m, 2915 s, 2832 ss, 1469 m – st, 1450 Sch, 1431 s – m, 1384 m, 1355, 1338 st – sst, 1242 st, 1228 st, 1195 st, 1171 s – m, 1122 m, 1050 sst, 888 s – m, 806 m, 746 st, 720 Sch, 689 sst, 650 Sch, 544 st, 503 m – st, 459 ss, 399 ss, 354 ss, 305  $\text{cm}^{-1}$  ss. – Raman (flüssig): 3019 (26) p, 2990 (7) dp, 2947 (15) p, 2917 (7) p, 2835 (5) p, 1471 (3) dp, 1450 (2) dp, 1431 (1) tp, 1385 (1) tp, 1356 (3) p, 1340 Sch, 1242 (1) dp, 1226 Sch, 1197 (3) dp, 1175 Sch, 1123 (2) p, 1058 (1) dp, 892 (31) tp, 807 (40) p, 747 (14) tp, 725 Sch, 688 (36) p, 654 (75) dp, 545 (7) dp, 506 (7) dp, 467 (15) dp, 211 (22) dp, 160  $\text{cm}^{-1}$  (17) dp.

$\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}_4\text{N}$  (196.9) Ber. C 18.30 H 2.56 Cl 72.03 N 7.11  
Gef. C 18.29 H 2.57 Cl 72.34 N 7.14  
Molmasse 193 (kryoskop. in Benzol)

*N,N-Bis(dichlormethyl)ethylamin* (10b): Ansatz: 16.0 g *N*-Ethyldiformamid (0.16 mol), 66.0 g  $\text{PCl}_5$  (0.32 mol), 60 ml Petrolether. Ausb. 25.5 g (76%), Sdp. 87°C/10 Torr.

IR (flüssig): 3030 ss, 2990 s – m, 2970 Sch, 2944 s, 2890 ss, 2540 ss, 2360 ss, 2235 ss, 2060 ss, 1940 ss, 1468 m – st, 1455 s – m, 1392 st, 1373 st – sst, 1294 s – m, 1218 sst, 1197 sst, 1155 st, 1095 st – sst, 1075 sst, 999 s, 921 s, 862 st, 795 st, 755 Sch, 728 sst, 690 sst, 640 Sch, 537 s – m, 495 st – sst, 405 ss, 360, 329  $\text{cm}^{-1}$ . – Raman (flüssig): 3025 (22) dp, 2987 (14) dp, 2972 (11) dp, 2943 (35) p, 2920 (14) p, 2882 (19) p, 1470 (3) dp, 1455 (12) dp, 1396 (4) dp, 1376 (5) dp, 1295 (3) dp, 1220 (1) dp, 1199 (4), 1157 (2) tp, 1094 (3), 1078 (6), 995 (8) dp, 877 (11) dp, 865 (22) dp, 798 (4) dp, 758 (5) p, 728 Sch, 692 (50) p, 643 (50) dp, 523 (14) dp, 498 (25) dp, 409 (31) dp, 363 (72) tp, 337 (100) p, 249 (32) dp, 234 (41) dp, 213 Sch, 159  $\text{cm}^{-1}$  (14) dp.

$\text{C}_4\text{H}_7\text{Cl}_4\text{N}$  (210.9) Ber. C 22.78 H 3.34 Cl 67.24 N 6.64  
Gef. C 22.29 H 3.22 Cl 66.93 N 6.40  
Molmasse 209 (kryoskop. in Benzol)

*N,N-Bis(dichlormethyl)anilin* (10c): Ansatz: 1.3 g *N*-Phenyldiformamid (8.7 mmol), 3.7 g  $\text{PCl}_5$  (17.4 mmol), 20 ml Petrolether. Ausb. 1.5 g (67%), Schmp. 75°C.

IR (fest): 3061 s, 3020 s – m, 1596 s – m, 1585 s, 1495 st, 1454 s, 1375 m, 1338 m, 1311 s, 1290 s, 1225 m – st, 1195 m – st, Sch, 1167 st, 1071 s, 1053 m, 1025 ss, 1001 ss, 844 m, 782 s, 743 Sch, 712 st, 695 Sch, 650 Sch, 615 s, 588 s, 560 st, 539 s – m, 495 ss, 434 ss, 330  $\text{cm}^{-1}$  ss.

$\text{C}_8\text{H}_7\text{Cl}_4\text{N}$  (258.9) Ber. C 37.10 H 2.72 Cl 54.76 N 5.41  
Gef. C 38.63 H 2.76 Cl 54.19 N 5.36

Umsetzungen mit Antimon(V)-chlorid bzw. Aluminium(III)-chlorid

Zu den eisgekühlten Lösungen von **8** – **10** in Methylenchlorid wurden Lösungen von Antimon(V)-chlorid in Methylenchlorid langsam zugetropft oder festes Aluminium(III)-chlorid portionsweise zugegeben. Die entstandenen Niederschläge wurden in der Kälte abfiltriert, mit wenig kaltem Methylenchlorid gewaschen und i. Vak. einer Quecksilber-Diffusionspumpe getrocknet.

**8** +  $\text{SbCl}_5$  (**12**): Ansatz: 4.7 g **8** (16.1 mmol) in 100 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 4.8 g  $\text{SbCl}_5$  (16.1 mmol) in 15 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Ausb. 9.3 g (97%).

IR (fest): 3060 ss, 3020 s – m, 2990 s, 2960 s, 1641 m, 1555 sst, 1459 m – st, 1430 m, 1402 s, 1369 m, 1347 s – m, 1292 m – st, 1269 s – m, 1249 st, 1222 ss, 1206 s – m, 1085 m, 1053 ss, 1018 ss, 919 s, 870 m, 820 Sch, 798 sst, 736 s, 663 ss, 648 ss, 534 s, 498 ss, 337  $\text{cm}^{-1}$  st.

$\text{C}_4\text{H}_4\text{Cl}_{11}\text{N}_2\text{Sb}$  (591.8) Ber. C 8.12 H 0.68 Cl 65.89 N 4.73 Sb 20.57  
Gef. C 8.24 H 1.20 Cl 64.70 N 5.19 Sb 19.60

Bis(dichlormethyl) (chlormethylen) ammonium-hexachloroantimonat (V) (**13a**): Ansatz: 4.4 g Tris(dichlormethyl)amin (**9**) (16.7 mmol) in 100 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 5.0 g  $\text{SbCl}_5$  (16.7 mmol) in 15 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Ausb. 7.5 g (79%).

IR (fest): 3022 s, 3002 s, 1612 s, 1571 st, 1395 m – st, 1378 s, 1328 ss, 1281 s, 1255 ss, 1221 m, 1191 ss, 1155 ss, 1137 ss, 1058 m – st, 962 ss, 945 ss, 928 m, 824 st – sst, 812 st, 784 m, 760 s, 739 m – st, 683 ss, 572 m – st, 518 ss, 493 ss, 390 s, 335 sst, 292 m, 282  $\text{cm}^{-1}$  Sch.

$\text{C}_3\text{H}_3\text{Cl}_{11}\text{NSb}$  (564.8) Ber. C 6.38 H 0.54 Cl 69.05 N 2.48 Sb 21.56  
Gef. C 5.88 H 0.62 Cl 70.20 N 2.59 Sb 21.27

Bis(dichlormethyl) (chlormethylen) ammonium-tetrachloroaluminat (**13a**): Ansatz: 2.6 g **9** (9.9 mmol) in 50 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 1.3 g  $\text{AlCl}_3$  (9.9 mmol). Ausb. 2.7 g (68%).

IR (fest): 3010 s – m, 2995 s – m, 2930 s, 2440 ss, 1875 ss, 1640 ss, 1579 st, 1381 st, 1316 m – st, 1288 m, 1229 Sch, 1220 st, 1184 ss, 1157 m, 1055 st, 972 ss, 941 s, 818 st – sst, 799 st – sst, 760 st, 733 s, 721 s, 702 m, 538 m, 480 sst, 335 s – m, 281  $\text{cm}^{-1}$  m.

$\text{C}_3\text{H}_3\text{AlCl}_9$  (399.1) Ber. C 9.03 H 0.76 Cl 79.94 N 3.51  
Gef. C 8.74 H 1.52 Cl 79.63 N 3.24

(Dichlormethyl) (chlormethylen) methylammonium-hexachloroantimonat (V) (**13b**): Ansatz: 4.0 g **10a** (0.02 mol) in 25 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 6.0 g  $\text{SbCl}_5$  (0.02 mol) in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Ausb. 10.0 g (100%).

IR (fest): 3053 m, 3005 s – m, 2955 ss, 1842 ss, 1661 ss, 1617 sst, 1593 s – m, 1437 ss, 1409 m, 1392 st, 1346 ss, 1290 m, 1263 ss, 1238 ss, 1205 s – m, 1170 ss br, 1115 ss, 1051 m – st, 946 ss, 924 s, 882 ss, 854 ss, 839 ss, 789 sst, 752 m, 720 ss, 600 s – m, 485 s, 334 sst, 311 m, 274  $\text{cm}^{-1}$  ss.

$\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}_9\text{NSb}$  (495.9) Ber. C 7.27 H 1.02 Cl 64.34 N 2.82 Sb 24.55  
Gef. C 7.34 H 1.27 Cl 63.72 N 2.82 Sb 24.19

(Dichlormethyl) (chlormethylen) methylammonium-tetrachloroaluminat (**13b**): Ansatz: 9.5 g **10a** (48.2 mmol), 6.4 g  $\text{AlCl}_3$  (47.9 mmol) in 35 ml Petrolether, 3 min bei 60°C. Ausb. 12.0 g (75%).

IR (fest): 3055 m, 3010 m, 2985 Sch, 2960 ss, 2780 ss, 2575 ss, 2405 ss, 1871 ss, 1856 ss, 1617 sst, 1600 Sch, 1588 Sch, 1437 s, 1415 m – st, 1396 m – st, 1349 ss, 1291 m, 1250 ss, 1211 m – st, 1179 s, 1145 Sch, 1047 st, 970 ss, 944 ss, 931 s, 884 ss, 854 ss, 839 ss, 805 Sch, 793 sst, 752 m, 721 ss, 600 s – m, 505 st, 470 sst, 311  $\text{cm}^{-1}$  m.

$\text{C}_3\text{H}_5\text{AlCl}_7\text{N}$  (330.2) Ber. C 10.91 H 1.53 Cl 75.15 N 4.24  
Gef. C 10.88 H 1.89 Cl 75.37 N 4.03

(Dichlormethyl) (chlormethylen) ethylammonium-hexachloroantimonat (V) (**13c**): Ansatz: 6.0 g **10b** (28.4 mmol) in 30 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 7.5 g  $\text{SbCl}_5$  (25.1 mmol) in 15 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Ausb. 7.0 g (55%).

IR (fest): 3060 s, 2990 s, 2955 Sch, 2940 Sch, 2910 Sch, 1888 ss, 1844 ss, 1752 ss, 1619 st – sst, 1462 st, 1445 m – st, 1388 m, 1360 m – st, 1345 m – st, 1285 m – st, 1230 m – st, 1162 s, 1087 m – st,

1029 s, 965 m, 948 s, 924 s – m, 820 st, 791 m – st, 768 st, 739 st, 600 m, 513 s – m, 395 ss – s, 355 Sch, 327 sst, 268 cm<sup>-1</sup> m.

C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>Cl<sub>9</sub>NSb (509.9) Ber. C 9.42 H 1.38 Cl 62.57 N 2.75 Sb 23.88  
Gef. C 9.12 H 1.48 Cl 63.68 N 2.72 Sb 23.66

*N,N,N'*-Tris(dichlormethyl)formamidinium-hexachloroantimonat(V) (14): In eine auf –50°C gekühlte Lösung von 4.1 g **8** (14.0 mmol) in 50 ml wasserfreiem Methylenchlorid wurde 2 h trockener Chlorwasserstoff eingeleitet. Danach wurden 4.2 g SbCl<sub>5</sub> (14.0 mmol) in 50 ml Methylenchlorid unter weiterem Einleiten von Chlorwasserstoff zugetropft. Es bildete sich ein farbloser Niederschlag, der abfiltriert, mit wenig kaltem Methylenchlorid gewaschen und an der Ölpumpe getrocknet wurde. Ausb. 5.6 g (64%).

IR (fest): 3230 st, 3040 s, 3000 m – st, 2955 s, 1667 Sch, 1655 sst, 1449 m – st, 1405 st, 1362 s, 1311 s, 1284 st, 1259 m, 1255 ss, 1211 m, 1204 s, 1191 m, 1125 st, 1072 ss, 1002 m – st, 984 st, 895 st, 799 sst, 782 m – st, 765 s, 749 s, 732 m – st, 718 s, 705 Sch, 671 ss, 621 s, 535 s – m, 510 ss, 403 s, 336 cm<sup>-1</sup> sst.

C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>Cl<sub>12</sub>N<sub>2</sub>Sb (628.3) Ber. C 7.65 H 0.80 Cl 67.71 N 4.46 Sb 19.38  
Gef. C 7.39 H 1.32 Cl 66.84 N 4.31 Sb 20.22

*N*-Dichlormethyl-*N,N'*-dimethylformamidinium-chlorid (11): Zu einer Lösung von 28.6 g Thionylchlorid (0.24 mol) in 20 ml wasserfreiem Petrolether wurden 20.9 g *N*-Methylidiformamid (3a) (0.24 mol) bei Raumtemp. langsam zugetropft. Das Gemisch wurde noch 3 h unter Rückfluß erhitzt, wobei sich ein gelbbrauner Niederschlag bildete, der abgesaugt, mit 100 ml Petrolether gewaschen und anschließend aus siedendem Aceton zu farblosen Kristallen umkristallisiert wurde. Ausb. 22.3 g (97%), Schmp. 132°C (Zers.).

IR (fest): 3210 ss, 3165 ss, 2960 s – m, 2790 sst, br, 2630 Sch, 1710 sst, 1660 Sch, 1499 s – m, 1454 m, 1422 s – m, 1385 s – m, 1355 ss, 1323 s, 1310 ss, 1277 st, 1237 m, 1150 m – st, 1090 st, 1037 m – st, 886 m – st, 831 st, 766 m – st, 720 sst, 655 m, 436 s, 426 ss – s, 382 ss, 326 ss – s, 309 cm<sup>-1</sup> Sch. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS): δ = 11.18 br (=NH<sup>+</sup>), 9.84 (d, *J* = 13.9 Hz, –CH=N<sup>+</sup>), 8.56 (s, N–CHCl<sub>2</sub>), 3.47 (s, N–CH<sub>3</sub>), 3.31 (d, *J* = 4.4 Hz, =N<sup>+</sup>–CH<sub>3</sub>).

C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Cl<sub>3</sub>N<sub>2</sub> (191.5) Ber. C 25.09 H 4.74 Cl 55.54 N 14.63  
Gef. C 25.29 H 4.74 Cl 55.51 N 14.63

*N*-Dichlormethyl-*N,N'*-dimethyl-formamidinium-hexachloroantimonat(V): Zu einer Lösung von 4.8 g **11** (25.0 mmol) in 50 ml absol. Methylenchlorid wurde bei Raumtemp. eine Lösung von 7.5 g SbCl<sub>5</sub> (25.0 mmol) in 15 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> zugetropft. Es bildete sich sofort ein farbloser Niederschlag, der abfiltriert, mit 100 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gewaschen und schließlich an der Ölpumpe getrocknet wurde. Ausb. 12.0 g (97%).

IR (fest): 3341 st, 3030 ss, 3010 s, 2970 Sch, 1697 sst, 1660 Sch, 1492 s – m, 1451 m, 1426 s – m, 1410 ss, 1362 s – m, 1305 ss, 1260 m, 1205 s, 1141 m, 1084 m – st, 1045 Sch, 1002 m, 874 m – st, 855 Sch, 775 m – st, 746 st, 691 m, 658 m, 380 Sch, 342 sst, 309 cm<sup>-1</sup> Sch.

C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Cl<sub>8</sub>N<sub>2</sub>Sb (490.5) Ber. C 9.79 H 1.85 Cl 57.82 N 5.71 Sb 24.82  
Gef. C 9.76 H 1.84 Cl 57.96 N 5.77 Sb 24.95

[173/77]