

Zur Umsetzung von Trichloracetimidsäuremethylester mit Antimon(V)-chlorid

The Reaction of Trichloroacetimidicacidmethylester and Antimony(V) Chloride

MANFRED RÖSSLER¹ und ARMIN SCHMIDT

Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart

(Z. Naturforsch. **31b**, 1078–1081 [1976]; eingegangen am 30. April/21. Mai 1976)

Trichloroacetimidicacidmethylester, Antimony(V) Chloride

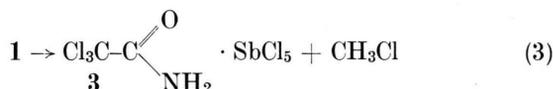
Trichloroacetimidicacidmethylester reacts with antimony(V) chloride to yield the 1-trichloromethyl-1-methoximethylenimmonium-hexachloroantimonate(V) (**1**). **1** eliminates methylechloride and gives the 1:1-adduct (**3**) of trichloroacetamide and antimony(V) chloride. The vibrational spectra of **1** and **3** are communicated.

Nach DERKACH² reagiert Trichloracetimidsäuremethylester mit Antimon(V)-chlorid zu einem 1:1-Addukt, das bei höherer Temperatur Methylchlorid abspaltet und in eine Verbindung der Zusammensetzung $\text{Cl}_3\text{CCONHSbCl}_4$ übergeht. Diese Substanz war für uns im Zusammenhang mit der spektroskopischen Untersuchung von Tetrachloroantimon(V)-Verbindungen³ von Interesse, und wir versuchten deshalb diese nach den angegebenen Vorschriften darzustellen.

Bei entsprechenden Umsetzungen stellten wir fest, daß das beschriebene 1:1-Addukt nicht zu erhalten war. Vielmehr setzen sich die Komponenten unabhängig von der Reihenfolge in der sie zusammenkommen stets nach Gl. (1) zum 1-Trichloromethyl-1-methoximethylenimmonium-hexachloroantimonat(V) (**1**) um. Dieses läßt sich auch nach Gl. (2) aus dem bei tiefer Temperatur darstellbaren

1-Trichlormethyl-1-methoximethylenimmonium-chlorid (**2**), das bei Raumtemperatur unter Methylchloridabspaltung zu Trichloracetamid⁴ zerfällt, gewinnen.

Auch **1** spaltet bei Raumtemperatur, wegen der geringen Nucleophilie des Hexachloroantimonat(V)-Anions allerdings extrem langsam, Methylchlorid ab. Beim Erhitzen des Festkörpers auf 117 °C oder in 1.2-Dichloräthan auf 80 °C ist die Methylchlorideliminierung nach kurzer Zeit beendet und es resultiert nach Gl. (3)

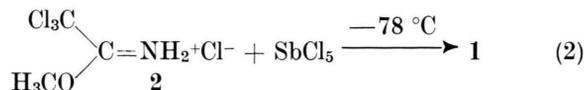
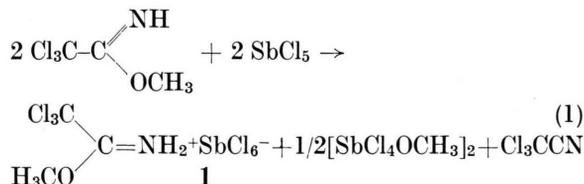


das 1:1-Addukt **3** in dem die Lewis-Säure, wie aus den Schwingungsspektren hervorgeht, an das Carbonylsauerstoffatom gebunden ist.

In Tab. I sind für die Schwingungsspektren von **1** und **2** sowie dem N-deuterierten **1** (ND_2 statt NH_2), das zur Sicherung der Zuordnungen dargestellt wurde, Zuordnungsvorschläge wiedergegeben.

Die Schwingungen der Methylgruppen lassen sich durch Vergleich der Spektren sicher zuordnen und sind praktisch lagekonstant.

Die NH-Valenzschwingungen absorbieren in **2** im Gegensatz zu **1** erheblich langwelliger, was auf die Ausbildung von H-Brückenbindungen zwischen Kation und Chloridanion zurückzuführen ist, und was eine leichte Abspaltung von Chlorwasserstoff entgegen der Bildungsreaktion aus **2** ermöglichen sollte. Wenn thermisch jedoch Methylchlorid elimi-



Sonderdruckanforderungen an Dr. ARMIN SCHMIDT, Institut f. Anorganische Chemie der Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart-80.

Tab. I. Zuordnung der Schwingungsspektren von 1-Trichlormethyl-1-methoximethylenimonium-hexachloroantimonat(V) (**1**), dem N-deuterierten **1** (ND₂ statt NH₂) sowie dem Chlorid **2**.

	$\begin{array}{c} \text{Cl}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{NH}_2^+\text{SbCl}_6^- \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{CO} \end{array}$ 1		$\begin{array}{c} \text{Cl}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{NH}_2^+\text{Cl}^- \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{CO} \end{array}$ 2	
Zuordnung	IR _{fest}	Ra _{fest}	IR _{fest}	IR _{fest}
ν NH/ ν ND	3360 st 3265 st 3220 st	3355(63) 3270(73) 3220(88)	2545 Sch 2535 m-s 2500 m-s 2385 st	3125 st b 3025 st b 2805 st b 2712 mst b
ν CH ₃ as	3075 ss	3078(210)	3075 ss	?
ν CH ₃ s	?	2952(137) Sch 2967(259)	?	?
ν NCO as	1687 sst	1690(63)	1653 sst	1678 sst
δ NH ₂ /ND ₂	1568 m	1572(68)	1158 s	1502 m b
δ CH ₃	1460 m-st 1438 ss	1465(493)	1472 Sch 1461 m-s	1452 ss 1438 ss
ν NCO s	1407 Sch 1398 m-st	1408(97) 1400(107)	1390 m-st 1405 ss	1409 m
ρ CH ₃	1198 s	1200(98)	1199 ss	1210 m
ρ NH ₂ / ρ ND ₂	1065 m	1068(253)	878 s	1058 st
ν O-C	969 m-s	972(122)	994 st	1010 s
ν C-C	900 m-s	903(210)	889 m-s	981 st 904 s
ν CCl ₃ as	825 Sch 817 st	815(449)	827 m-st 812 st	828s t 809 st
ν CCO/N/ Δ NCO	708 st 662 s	708(146) 670(751)	681 st 600 s-ss	687 sm 650 m
γ NH/ γ ND	683 Sch	685(100)	529 m-s	904 st ?
ν CCl ₃ s	435 ss	440(1000)* 440(40)*	428 ss	441 s
Δ COC	400 ss	408(18)*	388 ss	404
ν Sb-Cl	349 sst —	— 336(1000)*	348 sst —	— —
δ Sb-Cl	—	184(139)* Sch 177(179)*	—	—

* Unterschiedliche Verstärkung.

niert wird, hängt das mit der thermodynamischen Stabilität der Endprodukte zusammen. Die Absorptionen der δ - und ρ -NH-Deformationsschwingungen, die sich durch die Gegenüberstellung von **1** und der deuterierten Verbindung relativ sicher identifizieren lassen, treten in **1** und **2** trotz der H-Brückenbindungen in sehr ähnlicher Lage auf. Die γ -NH-Deformationsschwingung dürfte in **1** bei 685 cm⁻¹ absorbieren. Für **2** können wir diese Bewegung nicht sicher zuordnen.

Die um 1670 und 1400 cm⁻¹ in allen Verbindungen auftretenden Banden lassen sich den antisymmetrischen und symmetrischen NCO-Valenzschwingungen zuschreiben. Die C-O- und C-C-Gerüstvalenzschwingungen geben Anlaß zu Banden zwischen 900 und 1000 cm⁻¹, wobei die langwelligeren sicher mehr Charakter einer CC-Schwingung besitzen.

Die antisymmetrischen CCl₃-Valenzschwingungen spalten zu zwei relativ eng beieinander liegenden Banden um 820 cm⁻¹ auf, während die symmetrischen CCl₃-Valenzabsorptionen extrem langwellig bei ca. 440 cm⁻¹ gefunden werden, was sicher eine Folge der Kopplung mit der CC-Valenzbewegung ist. Von den Gerüstdeformationsschwingungen dürften die ν CC(O)N- und Δ NCO-Bewegungen zwischen 600 und 700 cm⁻¹ absorbieren. Die COC-Deformationen ordnen wir um 400 Wellenzahlen zu.

In Tab. II ist das Schwingungsspektrum des 1:1-Adduktes **3** dem des Trichloracetamids⁵ gegenübergestellt. Da die von Mido⁵ vorgeschlagene Zuordnung des Trichloracetamidpektrums voll übernommen wurde, erübrigt sich eine Diskussion, zumal die Spektren dieser Verbindung und die von **3** kaum voneinander abweichen.

Tab. II. Zuordnung der Spektren des Trichloracetamids⁵ sowie dem 1:1-Addukt aus Trichloracetamid und Antimon(V)-chlorid (**3**).

Zuordnung	Cl ₃ CCONH ₂ IR _{rest}	Cl ₃ CCONH ₂ · SbCl ₅ (3) IR _{rest}	R _{afest}
ν NH ₂ as	3375 st-sst 3315 st	3415 st	?
ν NH ₂ s	3250 st 3190 st	3285 st	?
ν NCO as	1695 sst	1663 sst	?
δ NH ₂	1619 m	1547 st	1551(18)
ν NCO s	1408 Sch 1388 m-st	1410 m	1413(20)
ρ NH ₂	1100 m	1081 m	1085(14)
ν C-C	930 s	939 m-s	941(15)
ν CCl ₃ as	855 Sch 835 st-sst 828 Sch	853 m-st 822 st	855(26) 826(31)
γ NH ₂ (GCC(O)N)	751 m	710 m-s	?
Δ NCO	649 m	638 Sch	633(41)
GCC(O)N (γ NH ₂)	618 m	627 m	?
Δ NCC	?	488 s	496(18)
ν CCl ₃ s	440 s	432 ss	429(99)

Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden unter sorgfältigem Ausschluß von Luftfeuchtigkeit in wasserfreiem Dichlormethan bzw. 1,2-Dichloräthan ausgeführt.

Die IR-Spektren wurden mit einem Spektrophotometer PE 457 (Perkin Elmer) als Verreibungen in Nujol bzw. Hostaflonöl aufgenommen. Die Raman-Spektren wurden mit einem Laser-Gerät PHO der Firma Coderg vermessen, wobei zur Anregung die 4880 Å Linie eines Argon-Gas-Lasers diente.

Trichloracetimid säuremethylester wurde nach KRAMER⁴ dargestellt. Zur Darstellung des N-deutierten Esters wurde O-Deuteromethanol eingesetzt.

1) 1-Trichlormethyl-1-methoximethylenimoniumhexachloroantimonat(V) (1)

a) Umsetzung von Trichloracetimid säuremethylester mit Antimon(V)-chlorid

Zu einer Lösung von 17,6 g (0,1 Mol) Trichloracetimid säuremethylester in 200 ml CH₂Cl₂ wird unter Rühren bei -78 °C eine Lösung von 29,9 g (0,1 Mol) Antimon(V)-chlorid in 50 ml CH₂Cl₂ getropft. Nach Anwärmen auf Raumtemperatur wird der ausgefallene Festkörper abfiltriert und mehrmals mit CH₂Cl₂ gewaschen. Nach Trocknen i. Vak. erhält man 21,8 g (85%) farbloses, feinkristallines und wenig feuchtigkeitsempfindliches **1**, Schmp. 117 °C (Zers.).

Aus dem Filtrat können nach Einengen 7,5 g (50%) reines (SbCl₄OCH₃)₂ isoliert werden. Schmp. 155 °C (Zers.) (Lit.⁶ 153-156 °C).

C₂H₆Cl₈O₂Sb₂ (589,2)

Ber. C 4,08 H 1,03 Cl 48,14 Sb 41,33,
Gef. C 4,12 H 1,10 Cl 47,97 Sb 41,22.

b) Umsetzung von Trichloracetimid säuremethylester mit HCl/SbCl₅

In eine Lösung von 6,58 g (22,0 mMol) SbCl₅ in 150 ml CH₂Cl₂ werden bei -78 °C ca. 1,5 g Chlorwasserstoff eingeleitet. Anschließend wird rasch eine Lösung von 3,53 g (20,0 mMol) Cl₃CC(NH)OCH₃ in 20 ml CH₂Cl₂ unter Rühren zugegeben. Nach Anwärmen filtriert man den aus **1** bestehenden Niederschlag ab, wäscht mehrmals mit CH₂Cl₂ und trocknet i. Vak. Ausb. 9,0 g (88%) **1** das IR-spektroskopisch und analytisch identifiziert wurde.

C₃H₅Cl₃(NO)SbCl₆ (511,9)

Ber. C 7,04 H 0,98 N 2,74 Cl 41,55 Sb 23,78,
Gef. C 6,85 H 1,20 N 2,88 Cl 41,35 Sb 23,95.

Analytisch wurden nur die Cl-Atome des Anions erfaßt.

2) 1-Trichlormethyl-1-methoximethylenimoniumchlorid (2)

In eine Lösung von 17,6 g (0,1 Mol) Cl₃CC(NH)OCH₃ in 50 ml CH₂Cl₂ wird bei -78 °C Chlorwasserstoff eingeleitet. Wenn die Menge des ausfallenden **2** nicht mehr zunimmt, wird bei -78 °C abfiltriert und mit auf -40 °C gekühltem CH₂Cl₂ gewaschen. Trocknen bei -40 °C i. Vak. Wenn überschüssiges HCl eingeleitet wird, löst sich das ausgefallene **2** vollständig auf. **2** zerfällt beim Lagern bei Raumtemperatur langsam, in Lösung rasch unter Methylchloridabspaltung zu Trichloracetamid. Ausb. 4,4 g (21%) **2** in Form farbloser, feiner Kristalle.

C₃H₅Cl₃NOCl (212,9)

Ber. Cl 16,65,
Gef. Cl 14,47.

Analytisch erfaßt wurde nur das Chloridanion. Der zu niedrige Chlorgehalt wird durch bereits erfolgten Zerfall bedingt. C/H/N-Analyse war nicht möglich.

3) Zersetzung von 1-Trichlormethyl-1-methoximethylenimoniumhexachloroantimonat(V) (1)

a) Feststoffzersetzung

16,47 g (32,2 mMol) **1** werden unter Rühren auf 120 °C erhitzt. **1** schmilzt dabei und spaltet CH₃Cl ab, das in einer auf -78 °C gekühlten Falle aufgefangen wird. Nach ca. 2 Stdn. ist die Reaktion beendet. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur erstarrt die Schmelze zu einem gelben Festkörper. Aufgefangen wurden 1,6 g (98%) CH₃Cl. Rohausbeute an 1:1-Addukt **3** aus Trichloracetamid und Antimon(V)-chlorid 14,7 g (99%). Nach Umkristallisieren aus CH₂Cl₂ wird **2** als farblose, kristalline und sehr feuchtigkeitsempfindliche Substanz erhalten. Ausb. 8,2 g (55%) **3**, Schmp. 141 °C.

b) Zersetzung in Lösung

51,2 g (0,1 Mol) **1** werden in 250 ml 1,2-Dichloräthan suspendiert und zum Sieden erhitzt. Dabei löst sich **1** unter CH₃Cl-Abspaltung auf. Nach ca. 30 min ist die Reaktion beendet. Nach Abkühlen

engt man auf *ca.* 100 ml ein und läßt im Kühlschrankschrank kristallisieren. Ausb. 23,2 g (50%) **3**, Schmp. 140 °C.

C₂H₂Cl₈NOSb (461,4)

Ber. Cl 38,41 Sb 26,39,
Gef. Cl 38,10 Sb 26,20.

Analytisch erfaßt wurde nur das an das Antimon gebundene Chlor.

Dem Institut für Anorganische Chemie danken wir für die Überlassung von Chemikalien und Geräten. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für finanzielle Hilfe zu Dank verpflichtet.

¹ M. RÖSSLER, Diplomarbeit, Univ. Stuttgart 1976.

² G. I. DERKACH u. L. I. SAMARAI, Zh. Obshch. Khim. **32**, 2058 [1962]; C. A. **58**, 3311f. [1963].

³ R. A. LABER u. A. SCHMIDT, Z. Anorg. Allg. Chem. **407**, 237 [1974]; **414**, 261 [1975]; **416**, 32 [1975]; Spectrochim. Acta **31 A**, 1589 [1975]; Chem. Ber. **108**, 1125 [1975].

⁴ F. KRAMER, K. PAWELZIK u. F. W. LICHTENTHALER, Chem. Ber. **91**, 1049, 1555 [1958].

⁵ Y. MIDO, Bull. Chem. Soc. Jap. **46**, 782 [1973].

⁶ A. MEUWSEN u. H. MÖGLING, Z. Anorg. Allg. Chem. **285**, 262 [1956].