

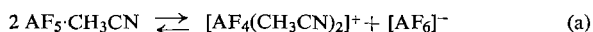
Durch Austausch der Cl-Liganden in PCl_2F_3 (homöopolar) und $[\text{PCl}_4][\text{PF}_6]$ (salzartig) gegen RO-Gruppen entstehen $\text{P}(\text{OR})_2\text{F}_3$ und $[\text{P}(\text{OR})_4][\text{PF}_6]$. In polaren Lösungsmitteln (z. B. CH_3CN) wandelt sich die homöopolare Substanz in die salzartige um, über ein Gleichgewicht der oben angegebenen Art. Bei Zersetzung der salzartigen Verbindung entsteht aus dem Kation $\text{OP}(\text{OR})_3$. [VB 979]

Zur Chemie der Phosphor-, Arsen- und Antimonhalogenide

L. Kolditz, Berlin

GDCh-Ortsverband Aachen, am 21. Januar 1966 und GDCh-Ortsverband Frankfurt/Main, am 27. Januar 1966

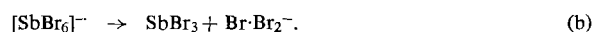
Wir untersuchten die Reaktion der Halogenide mit polaren Lösungsmitteln. PF_5 , AsF_5 und SbF_5 bilden mit CH_3CN Addukte, die in Acetonitril nach Gl. (a) dissoziieren ($\text{A} = \text{P}$,



As, Sb). Eine analoge Formulierung gilt für $\text{SbCl}_5 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$. Die Dissoziation läßt sich durch Leitfähigkeitsmessungen und durch Hydrolyseversuche nachweisen. Die Hydrolyse erfolgt für $\text{A} = \text{P, As}$ nur am Kation; die Anionen bleiben erhalten. Das gleiche gilt für die Verbindung $\text{PF}_5 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$, während $\text{AsF}_5 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$ nur homöopolar auftritt und auch von Feuchtigkeit nicht zersetzt wird; die Arsen-Verbindung wird noch nicht einmal von Wasser benetzt.

Eine Lösung von Chlor in AsCl_3 , die $\text{AsCl}_3\text{--Cl}_2$ -Solvate aber kein AsCl_5 enthält, wirkt sehr stark chlorierend. Arsen- oder Antimon-Verbindungen der allgemeinen Formel $\text{AX}_2(\text{CF}_3)_3$, die neben Halogen die CF_3 -Gruppe enthalten, sind stabiler als entsprechende Halogenverbindungen.

$[\text{SbBr}_6]^-$ -Ionen zerfallen in CH_3CN nach Gl. (b). Die Struktur des Anions $[\text{SbBr}_6]^-$ könnte danach der Formulierung



$[\text{SbBr}_4 \cdot \text{Br}_2]^-$ gerecht werden. Die leichte Bromabspaltung tritt auch bei $\text{SbBr}_5 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ auf, das nur mit Bromunterschub (z. B. $\text{Br}:\text{Sb} = 4,7:1$) präpariert werden konnte. SbBr_5 in reiner Form ist wie AsCl_5 nicht bekannt.

Im System $\text{SbCl}_5/\text{SbF}_5$ treten assoziierte unpolare Formen neben polaren auf. Stabilste Verbindung ist SbCl_4F , die in festem Zustand tetramer vorliegt: verzerrte SbCl_4 -Tetraeder sind über unsymmetrische Fluorbrücken (verschiedene Sb-F-Abstände) miteinander verbunden.

Alle besprochenen Verbindungen neigen zum Halogenaustausch. Da die in Lösung auftretenden Gleichgewichte lösungsmittel-, konzentrations- und temperaturabhängig sind, und die unpolaren Substanzen eine andere halogenübertragende Wirkung zeigen als die salzartigen, lassen sich die Halogenierungs-Eigenschaften gut steuern. [VB 980]

Strukturen und Reaktionen der Umsetzungsprodukte von Cyanwasserstoff mit Halogenwasserstoffen

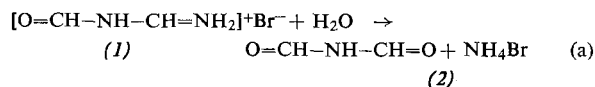
E. Allenstein (Vortr.), A. Schmidt und V. Beyl, Stuttgart

GDCh-Ortsverband Harz, Clausthal-Zellerfeld, am 21. Januar 1966

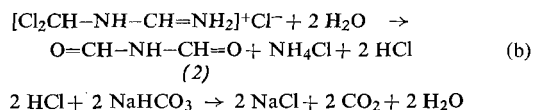
Die vornehmlich auf IR-spektroskopischem aber auch auf chemischem Wege durchgeführte Strukturuntersuchung der „Sesquihalogenide der Blausäure“ $2\text{HCN} \cdot 3\text{HX}$ ($\text{X} = \text{Cl}$ oder Br) ergab, daß es sich bei diesen Verbindungen, der Ansicht

von Gattermann und Schnitzspahn^[1] entsprechend, um N-Dihalogenmethyl-formamidiniumhalogenide $[\text{HX}_2\text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH} = \text{NH}_2]^+ \text{X}^-$ handelt^[2].

Das durch Umsetzung des N-Dibrommethyl-formamidiniumbromids mit Dimethylsulfoxid darstellbare N-Formyl-formamidiniumbromid (1)^[2] ergab bei Hydrolyse mit einer äquimolaren Menge Wasser in Äther nach Gl. (a) N-Formylformamid (2) ($\text{Fp} = 42^\circ\text{C}$; $\text{Kp} = 119^\circ\text{C}/12 \text{ Torr}$). N-Formyl-

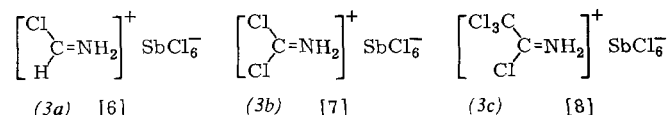


formamid (2) konnte auch durch Hydrolyse von N-Dichlormethylformamidiniumchlorid in Gegenwart überschüssigen Natriumhydrogencarbonats mit Spuren Wasser nach Gl. (b) erhalten werden. Das letztgenannte Verfahren eignet sich auch

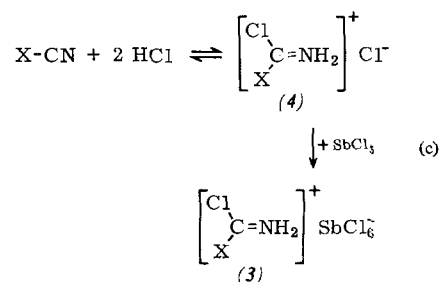


zur Darstellung von N-Alkyl-N-formyl-formamiden aus den von Jentzsch^[3] dargestellten N,N'-Dialkyl-N-dichlormethylformamidiniumchloriden $[\text{HCl}_2\text{C}-\text{NR}-\text{CH}=\text{NHR}]^+ \text{Cl}^-$.

Während Cyanwasserstoff, Chlorcyan und Trichloracetonitril mit oder in Gegenwart von Chlorwasserstoff unter Di- oder Trimerisation der Cyanverbindungen oder ihrer primär gebildeten Chlorwasserstoff-Addukte N-Dichlormethylformamidiniumchlorid^[2], Cyanursäurechlorid^[4] bzw. 2,4,6-Tris(trichlormethyl)-s-triazin^[5] ergeben, konnten wir nachweisen, daß sich bei der Umsetzung derselben Komponenten in Gegenwart von Antimon(V)-chlorid und HCl Hexachloro-



antimonate (3) bilden. Das Antimon(V)-chlorid greift in den Mechanismus der Reaktion der Cyanverbindungen mit Chlorwasserstoff im Prinzip nach Gl. (c) ein:



Hierbei werden die im Gleichgewicht mit den Ausgangsprodukten vorliegenden instabilen Imidiumchlorid-chloride (4) schnell zu stabilen Hexachloroantimonaten (3) abgefangen und die langsamen Di- oder Trimerisationsreaktionen verhindert. [VB 981]

[1] L. Gattermann u. K. Schnitzspahn, Ber. dtsch. chem. Ges. 31, 1770 (1898).

[2] E. Allenstein, A. Schmidt u. V. Beyl, Chem. Ber. 99, 431 (1966).

[3] W. Jentzsch, Chem. Ber. 97, 1361, 2755 (1964).

[4] A. Hantzsch u. L. Mai, Ber. dtsch. chem. Ges. 28, 2646 (1895).

[5] H. Herlinger, Angew. Chem. 76, 437 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 378 (1964).

[6] E. Allenstein u. A. Schmidt, Chem. Ber. 97, 1863 (1964).

[7] E. Allenstein u. A. Schmidt, Chem. Ber. 97, 1286 (1964).

[8] E. Allenstein u. A. Schmidt, unveröffentlicht.