

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 diese salzartige um, über ein Gleichgewicht der oben angegebenen Art. Bei Zersetzung der salzartigen Verbindung entsteht aus dem Kation $\text{OP}(\text{OR})_3^+$.

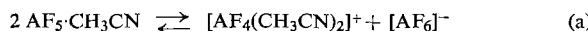
[VB 979]

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

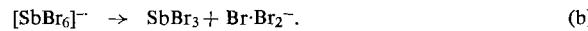
Wir untersuchten die Reaktion der Halogenide mit polaren Lösungsmitteln. PF_5 , AsF_5 und SbF_5 bilden mit CH_3CN Addukte, die in Acetonitril nach Gl. (a) dissoziieren ($\text{A} = \text{P}_\text{Cl}_5^-$,



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 A = 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 Halogenen die CF_3 -Gruppe enthalten, sind stabiler als entsprechende Halogenverbindungen.

[SbBr₆]⁻-Ionen zerfallen in CH₃CN nach Gl. (b). Die Struktur des Anions [SbBr₆]⁻ könnte danach der Formulierung



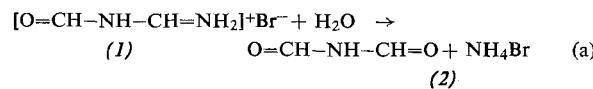
[SbBr₄·Br₂]⁻ gerecht werden. Die leichte Bromabspaltung tritt auch bei SbBr₅·O(C₂H₅)₂ auf, das nur mit Bromunterschluß (z.B. Br:Sb = 4,7:1) präpariert werden konnte. SbBr₅ in reiner Form ist wie AsCl₅ nicht bekannt.

Im System $SbCl_5/SbF_5$ treten assoziierte unpolare Formen neben polaren auf. Stabilste Verbindung ist $SbCl_4F$, die im festem Zustand tetramer vorliegt: verzerrte $SbCl_4$ -Tetraeder sind über unsymmetrische Fluorbrücken (verschiedene Sb-F-Abstände) miteinander verbunden.

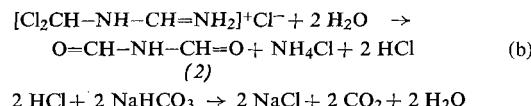
Alle besprochenen Verbindungen neigen zum Halogen austausch. Da die in Lösung auftretenden Gleichgewichte lösungsmittel-, konzentrations- und temperaturabhängig sind und die unpolaren Substanzen eine andere halogenübertragende Wirkung zeigen als die salzartigen, lassen sich die Halogenierungs-Eigenschaften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

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

Das durch Umsetzung des N-Dibrommethyl-formamidinium-umbromids mit Dimethylsulfoxid darstellbare N-Formyl-formamidiniumbromid (1) [2] ergab bei Hydrolyse mit einem äquimolaren Menge Wasser in Äther nach Gl. (a) N-Formyl-formamid (2) ($F_p = 42^\circ C$; $K_p = 119^\circ C/12$ Torr). N-Formyl-

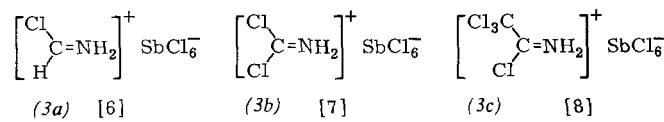


formamid (2) konnte auch durch Hydrolyse von N-Dichlor-methylformamidiniumchlorid in Gegenwart überschüssigen Natriumhydrogencarbonats mit Spuren Wasser nach Gl. (b) erhalten werden. Das letztgenannte Verfahren eignet sich auch

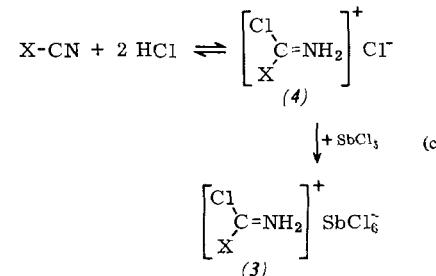


zur Darstellung von N-Alkyl-N-formyl-formamiden aus den von Jentzsch^[3] dargestellten N,N'-Dialkyl-N-dichlormethyl-formamidiniumchloriden [HCl₂C—NR—CH=NHR]⁺Cl⁻.

Während Cyanwasserstoff, Chlorcyan und Trichloracetonitril mit oder in Gegenwart von Chlorwasserstoff unter Di- oder Trimerisation der Cyanverbindungen oder ihrer primär gebildeten Chlorwasserstoff-Addukte N-Dichlormethyl-formamidiniumchlorid^[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 dem Mechanismus der Reaktion der Cyanverbindungen mit Chlorwasserstoff im Prinzip nach Gl. (c) ein:



Hierbei werden die im Gleichgewicht mit den Ausgangsprodukten vorliegenden instabilen Imidumchlorid-chloride (4) schnell zu stabilen Hexachloroantimonaten (3) abgefangen und die langsame 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.