

FRIEDRICH KLAGES und GERHARD LUKASCZYK<sup>1)</sup>

## Über Amidium- und Imidium-Salze in der Reihe der Kohlensäure<sup>2)</sup>

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 25. Februar 1963)

Für die Phosgen-Addukte tertiärer Amine wird die Struktur von *N,N,N*-Trialkyl-carbonamidium-Salzen vorgeschlagen. Ferner konnten durch Umsetzung von *N,N*-Dialkyl-carbaminsäurechloriden mit Antimonpentachlorid salzartige Substanzen synthetisiert werden, die vermutlich Carbimidium-Salze vom Typ



Nach dem Strukturvorschlag (II) von J. GOUBEAU und G. WINKELMANN<sup>3)</sup> sollte das von ihnen erstmals näher untersuchte Phosgen-Addukt des Trimethylamins dem entsprechenden Bortrichlorid-Addukt (I) isoster sein. Demgegenüber formulierten V. A. RUDENKO und Mitarbb.<sup>4)</sup> die Verbindung als *N*-Chlorformyl-*N,N,N*-trimethyl-ammoniumchlorid (IV). Da keiner der beiden Strukturvorschläge exakt bewiesen wurde, und die Substanz bei Richtigkeit der Formel IV ein weiteres interessantes Beispiel für die von unserem Arbeitskreis vor einigen Jahren erschlossene Verbindungsklasse der Carbonamidium-Salze<sup>5)</sup> darstellen würde, führten wir anhand des wesentlich leichter darstellbaren Phosgen-Triäthylamin-Addukts (III bzw. V) einige Versuche zur Konstitutionsermittlung durch.

Insbesondere auf Grund folgender vier Argumente glaubten wir, die Strukturen IV bzw. V von Carbonamidium-Salzen zumindest sehr wahrscheinlich gemacht zu haben:

1. Da Carbonamidium-Salze (IV bzw. V) aus Additionsverbindungen des Typs II bzw. III lediglich durch elektrolytische Dissoziation hervorgehen, lassen sich sämtliche bisher beschriebenen chemischen Reaktionen dieser Addukte in gleicher Weise von beiden Strukturen aus erklären.

2. Verbindungen der Strukturen I und II (bzw. III) kann man nicht als ideal isoster ansehen, weil Chlor (in I) ein Element der zweiten, Sauerstoff (in II bzw. III) dagegen ein Element der ersten Achterperiode ist; Sauerstoff zeigt, im Gegensatz zum Chlor, große Tendenz zur Ausbildung einer Doppelbindung zum Kohlenstoff. Infolgedessen findet bei Anwesenheit eines Chloratoms und einer Hydroxylgruppe am gleichen C-Atom stets Chlorwasserstoff-Abspaltung statt, und diese Abspaltungstendenz des Chlors wird zweifellos durch den starken induktiven Effekt der negativen Partialladung auf dem O-Atom in II bzw. III noch wesentlich erhöht.

<sup>1)</sup> Teil der Dissertat. GERHARD LUKASCZYK, Univ. München 1961.

<sup>2)</sup> 17. Mitteil. über Salze organischer Kationen. 16. Mitteil.: F. KLAGES und H.-U. SCHMIDT, Chem. Ber. **96**, 2063 [1963], vorstehend.

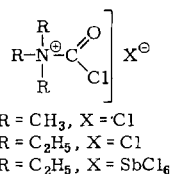
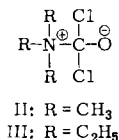
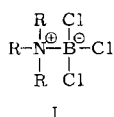
<sup>3)</sup> Z. anorg. allg. Chem. **271**, 235 [1953].

<sup>4)</sup> V. A. RUDENKO, A. Y. YAKUBOVICH und T. Y. NIKIFORAWA, J. Gen. Chem. [USSR] **17**, 2256 [1947]; C. A. **42**, 4918e [1948].

<sup>5)</sup> 10. Mitteil. dieser Reihe: F. KLAGES und E. ZANGE, Liebigs Ann. Chem. **607**, 35 [1957].

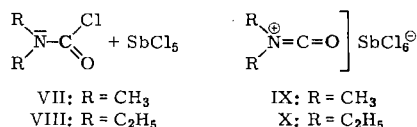
3. Das Phosgen-Triäthylamin-Addukt (III) zeigt in flüssigem Schwefeldioxid beträchtliche Leitfähigkeit, die in ihrer Größenordnung der Leitfähigkeit vergleichbarer Oxoniumsalze<sup>6)</sup> entspricht. Da außerdem das KOHLRAUSCHSche Gesetz erfüllt ist, liegt in Lösung mit Sicherheit ein Salz vor.

4. Das Addukt III reagiert mit Antimonpentachlorid zu einer salzartigen Verbindung, die in flüssigem Schwefeldioxid den elektrischen Strom leitet und der man daher nur die Ionenformel VI, nicht aber die Konstitution einer undissoziierten Neutralverbindung des Typs III zuerteilen kann. Dieser Befund ist zwar noch kein absoluter Beweis für die Salznatur der Phosgen-Addukte, denn auch aus II oder III sollte Antimonpentachlorid als starke Lewis-Säure ein Chlorid-Ion zum Carbonamidium-Ion IV bzw. V ablösen können. Aber er zeigt eindeutig, daß *N*-Chlorformyl-*N,N,N*-Trialkyl-amidium-Ionen existenzfähig sind, von dieser Seite aus also keinerlei Bedenken gegen die Strukturformeln IV bzw. V bestehen.



Die bereits bei 0° einsetzende Zersetzung des Triäthylamin-Phosgen-Addukts verlief überwiegend (zu etwa 80%) analog der von J. GOUBEAU<sup>3)</sup> beschriebenen Zersetzung der Methylverbindung, d. h. es trat Abspaltung von Äthylchlorid unter Bildung von *N,N*-Diäthyl-carbamidsäurechlorid (VIII) ein. Daneben wurden trotz Feuchtigkeitsausschluß auch ca. 15% Triäthylammoniumchlorid isoliert. Danach hat teilweise eine Ablösung der Acylgruppe vom Stickstoff unter Erhaltung des Triäthylaminrestes stattgefunden.

In Analogie zur Eliminierung eines Halogenatoms aus Carbonsäurehalogeniden und Carbonsäure-imidhalogeniden mit Hilfe von Lewis-Säuren unter Bildung von Acyl-<sup>7)</sup> bzw. Nitrilium-Kationen<sup>8)</sup>, sollten sich auch *N,N*-Dialkyl-carbamid-säurechloride (z. B. VII oder VIII) mit Antimonpentachlorid in die noch unbekannten Carbimidium-hexachloroantimonate (IX bzw. X), deren intermediäres Auftreten bei der nach S<sub>N</sub>1 verlaufenden Hydrolyse des *N,N*-Dimethyl-carbamidsäurechlorids bereits von H. K. HALL JR.<sup>9)</sup> angenommen wurde, überführen lassen:



Sowohl aus *N,N*-Dimethyl- (VII) als auch aus *N,N*-Diäthyl-carbamidsäurechlorid (VIII) wurde ein Produkt der gewünschten Zusammensetzung erhalten, dessen Salznatur in beiden Fällen durch Messung der Leitfähigkeit in flüssigem Schwefeldioxid

<sup>6)</sup> Vgl. u. a. 4. Mitteil. dieser Reihe: F. KLAGES und Mitarbb., Liebigs Ann. Chem. **592**, 81 [1954].

<sup>7)</sup> Vgl. z. B. F. SEEL: Z. anorg. allg. Chem. **250**, 331 [1943].

<sup>8)</sup> 5. Mitteil. dieser Reihe: F. KLAGES und W. GRILL, Liebigs Ann. Chem. **594**, 21 [1955].

<sup>9)</sup> H. K. HALL JR., J. Amer. chem. Soc. **77**, 5993 [1958].

(Erfüllung des KOHLRAUSCHSchen Gesetzes) nachgewiesen wurde. Ferner werden beide Salze als Kohlensäurederivate durch Wasser stürmisch unter Kohlendioxidentwicklung hydrolysiert.

Die Untersuchung dieser interessanten Stoffklasse wird fortgesetzt.

Dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE sind wir für die Gewährung einer Sachbeihilfe zu großem Dank verpflichtet.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*N*-Chlorformyl-*N,N,N*-triäthyl-ammoniumchlorid (*V*): In eine auf  $-70^\circ$  gekühlte Lösung von 7.7 g Phosgen in 77 ccm Äther läßt man unter Rühren innerhalb 20 Min. 7.2 g trockenes Triäthylamin (10% Unterschuß) eintropfen. Die sofort einsetzende heftige Reaktion führt zu einem feinkristallinen Niederschlag, der sich nur schwer trocken saugen läßt und daher am besten ohne Auswaschen i. Hochvak. bei  $-70^\circ$  12 Stdn. lang getrocknet wird. Die analysenreine Substanz läßt sich ohne Zersetzung weder Schmelzen noch umkristallisieren.

$C_7H_{15}Cl_2NO$  (200.1) Ber. Cl 35.44 N( $C_2H_5$ )<sub>3</sub> 50.56 Gef. Cl 34.31 N( $C_2H_5$ )<sub>3</sub> 50.87

Äquivalentleitfähigkeit  $\Lambda$  [ $\text{Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{Mol}^{-1}$ ] in Abhängigkeit von der Konzentration  $c$  (Mol/l) in flüssigem Schwefeldioxid bei  $-30^\circ$ :

$c \cdot 10^4$ :	40.00	31.80	21.64	16.71	13.68	11.58	10.69
$\Lambda \cdot 10^4$ :	714.0	774.7	847.5	869.0	897.4	908.5	940.6

Zur Untersuchung der Zersetzungsreaktion wurden 9.6 g *V* bei  $-70^\circ$  in eine Hochvakuumapparatur gebracht und zunächst 3 Stdn. bei  $0^\circ$ , dann 24 Stdn. bei Raumtemperatur sich selbst überlassen. Die gasförmigen Reaktionsprodukte ließen wir nach Erreichen des Atmosphärendrucks in eine mit Trockeneis gekühlte Falle abströmen, wobei sich 3.1 g Flüssigkeit abschieden. Die fraktionierte Kondensation ergab als Hauptkomponente 2.4 g (78%) einer konstant siedenden Flüssigkeit, die sich auf Grund der Dampfdruckkurve ( $-30^\circ$ : 105 Torr;  $-20^\circ$ : 187 Torr;  $-10^\circ$ : 308 Torr;  $0^\circ$ : 475 Torr;  $10^\circ$ : 705 Torr) als Äthylchlorid erwies. Ferner enthielt das Kondensat Spuren von Triäthylamin. — Der bei Raumtemperatur nicht flüchtige Zersetzungsrückstand (5.9 g) kristallisierte teilweise. Der kristalline Anteil (Schmp.  $253^\circ$ , Ausb. 0.90 g = 14%) konnte als Triäthylammoniumchlorid identifiziert werden, während der ölige Anteil überwiegend (4.6 g = 70%) bei  $188^\circ$  siedete und an der Bildung von *N,N*-Diäthyl-*N'*-phenyl-harnstoff bei der Reaktion mit Anilin sowie der Entwicklung von Kohlendioxid bei der Reaktion mit Wasser als *N,N*-Diäthyl-carbamidsäurechlorid (VIII) erkannt wurde.

*N*-Chlorformyl-*N,N,N*-triäthyl-ammonium-hexachloroantimonat (*VI*): 7.7 g *V* werden bei  $-75^\circ$  unter Feuchtigkeitsausschluß und Rühren mit einem Stickstoffstrom in 50 ccm Methylenchlorid zum größten Tl. gelöst und innerhalb 10 Min. mit 5 ccm Antimonpentachlorid versetzt. Der alsbald ausfallende Niederschlag ist nach Absaugen auf einer mit Trockeneis gekühlten Fritte, Auswaschen mit Äthylenchlorid und Trocknen bei  $0^\circ$  i. Hochvak. analysenrein. Ausb. 17 g (89%) *VI*.

$C_7H_{15}ClNO \cdot SbCl_6$  (499.2) Ber. Sb 24.39 Cl 49.72 Gef. Sb 24.25 Cl 49.58

Äquivalentleitfähigkeit in flüssigem Schwefeldioxid bei  $-30^\circ$ :

$c \cdot 10^4$ :	18.88	12.66	9.18	7.23	6.06	5.16
$\Lambda \cdot 10^4$ :	843.5	886.0	922.8	941.0	951.5	972.3

Trocknet man bei  $-70^\circ$  i. Hochvak., so entsteht eine Additionsverbindung aus *VI* mit Methylenchlorid im Molverhältnis 1:1. Schmp. im geschlossenen Rohr  $118-120^\circ$  (Zers.).

$C_7H_{15}ClNO \cdot SbCl_6 \cdot CH_2Cl_2$  (584.1) Ber. Sb 20.64 Cl 54.63 Gef. Sb 20.67 Cl 54.12

Die Substanz zeigt zwischen  $-20^{\circ}$  und  $+20^{\circ}$  nahezu die gleiche Dampfdruckkurve wie Methylenchlorid und wird von Wasser zunächst kaum benetzt.

*N,N*-Dimethyl-carbimidium-hexachloroantimonat (IX): Zur Lösung von 5.4 g VII in 10 ccm Methylenchlorid läßt man unter Feuchtigkeitsausschluß und Rühren mit einem Stickstoffstrom 15 g Antimonpentachlorid zutropfen. Die sofort beginnende Abscheidung von IX wird durch 1stdg. Kühlen auf  $-75^{\circ}$  vervollständigt. Ausb. nach Trocknen i. Hochvak. bei  $0^{\circ}$ : 17 g (84%); Schmp. im geschlossenen Rohr  $136-140^{\circ}$  (Zers.) (nach Sintern ab  $130^{\circ}$ ).

$C_3H_6NO \cdot SbCl_6$  (406.6) Ber. Sb 29.95 Cl 52.32 Gef. Sb 29.53 Cl 52.24

Äquivalentleitfähigkeit in flüssigem Schwefeldioxid bei  $-30^{\circ}$ :

$c \cdot 10^4$ :	29.33	19.17	13.79	10.89	9.22	7.84
$\Lambda \cdot 10^4$ :	549.9	623.2	669.3	692.3	711.3	725.4

*N,N*-Diäthyl-carbimidium-hexachloroantimonat (X): Das analog IX aus *N,N*-Diäthyl-carbamidsäurechlorid (VIII) erhaltene Präparat fällt in 82-proz. Ausb. an. Schmp. im geschlossenen Rohr  $96^{\circ}-100^{\circ}$  (nach Sintern ab  $90^{\circ}$ ).

$C_5H_{10}NO \cdot SbCl_6$  (434.6) Ber. Sb 28.01 Cl 48.34 Gef. Sb 27.86 Cl 48.89

Äquivalentleitfähigkeit in flüssigem Schwefeldioxid bei  $-30^{\circ}$ :

$c \cdot 10^4$ :	25.29	18.84	13.69	10.98	9.15	7.81
$\Lambda \cdot 10^4$ :	591.3	661.9	694.5	738.9	750.1	775.3