

ECKHARD ALLENSTEIN und PETER QUIS¹⁾

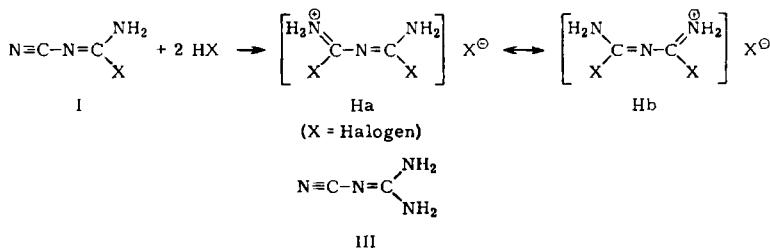
Zur Konstitution der Addukte aus Tetramethylcyanguanidin (Tetramethyldicyandiamid) und Halogenwasserstoff im Molverhältnis 1 : 2

Aus dem Laboratorium für Anorganische Chemie
der Technischen Hochschule Stuttgart

(Eingegangen am 31. Mai 1963)

Nach Darstellung des Tetramethylcyanguanidins (IV) wurden Bis-chlorwasserstoff- und Bis-bromwasserstoff-Addukte dieser Verbindung hergestellt. Außerdem konnten Bis-chlorwasserstoff- und Bis-deuteriumchlorid-Additionsverbindungen erhalten werden, die jeweils noch ein Mol. Antimon(V)-chlorid enthielten. Über die IR-Spektren konnte nachgewiesen werden, daß es sich bei den Additionsverbindungen um Immoniumhalogenid-chloride, -bromide oder -hexachloroantimonate der Form V handelt.

Vor kurzem konnte gezeigt werden²⁾, daß *N*-Cyan-halogen-formamidine (I) in absol. äther. Lösung zwei Moll. Halogenwasserstoff addieren. Da die Additionsprodukte in ihren Infrarotspektren gegenüber den *N*-Cyan-halogen-formamidinen keine wesentliche Vermehrung der Absorptionsbanden zeigten, wurde angenommen, daß sich Salze der Form II mit hochsymmetrischen, resonanzstabilisierten Kationen gebildet hätten.



Außerdem konnte eine entsprechende Additionsverbindung aus Chlorwasserstoff und Cyanguanidin (Dicyandiamid) im Molverhältnis 2 : 1 dargestellt werden²⁾, deren Bildung nach dem obigen Ergebnis unter Berücksichtigung der ähnlichen Konstitution des Cyanguanidins (III)³⁾ und der *N*-Cyan-halogen-formamidine (I)⁴⁾ zu erwartet war.

Im folgenden wird an Hand der Infrarotspektren versucht, einen Konstitutionsbeweis für diese Additionsverbindungen am Beispiel der hierfür besonders geeigneten Halogenwasserstoff-Addukte des Tetramethylcyanguanidins zu führen. Da das Tetramethylcyanguanidin jedoch bisher noch nicht beschrieben worden ist, wird zunächst über die Darstellung dieser Verbindung berichtet.

¹⁾ Teil einer der Techn. Hochschule Stuttgart einzureichenden Dissertation, von P. Quis-

²⁾ E. ALLENSTEIN, Z. anorg. allg. Chem. 322, 276 [1963].

³⁾ E. W. HUGHES, J. Amer. chem. Soc. 62, 1258 [1940].

4) E. ALLENSTEIN, Z. anorg. allg. Chem. 322, 265 [1963].

TETRAMETHYLCYANGUARDIN

Das Tetramethylcyanguanidin wurde in Analogie zu einem von H. EILINGSFELD, M. SEEFELDER und H. WEIDINGER⁵⁾ zur Herstellung von pentaalkyl-substituierten Guanidiniumsalzen beschriebenen Verfahren dargestellt. Auf einem entsprechenden Wege ist von H. BREDERECK und K. BREDERECK⁶⁾ durch Umsetzung von Tetraäthyl-chlor-formamidinium-chlorid (Tetraäthyl-carbamidchlorid) mit Malonsäuredinitril das 1.1-Bis-diäthylamino-2.2-dicyan-äthylen erhalten worden. Wir setzten Tetramethyl-chlor-formamidinium-chlorid in Gegenwart von Triäthylamin mit Cyanamid in absol. Benzol bei 60° um und erhielten als Reaktionsprodukt das Tetramethylcyan-guanidin in Form eines farblosen Öls vom Sdp.₂ 181–182°.

Das Infrarotspektrum des Tetramethylcyanguanidins (Abbildung 1) zeigt an besonders charakteristischen Banden neben der Cyan-Valenzabsorption bei $2173/\text{cm}$ zwei Banden im Bereich resonanzniedriger C=N-Valenzabsorptionen bei 1564 und $1546/\text{cm}$.

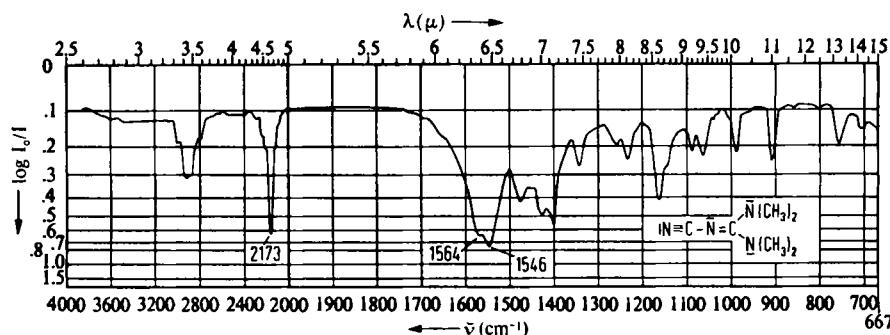
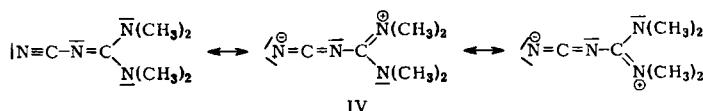


Abbildung 1. IR-Spektrum des Tetramethylcyanguanidins

Nur bei einer dieser beiden Banden, evtl. der bei 1564/cm, dürfte es sich um eine ν_{C-N} handeln, während die zweite der asymm. CN₂-Valenzschwingung zugeordnet werden muß. Wie bereits früher im Anschluß an Untersuchungen von H. J. BECHER^{7,8)} am Beispiel des Tetramethylharnstoffs und der 1.1-Diamino-2.2-dicyan-äthylene⁹⁾ gezeigt wurde, muß im Falle des Tetramethylcyanguanidins (IV) ein annähernder Bindungsausgleich unter den CN-Bindungen des NCN₂-Gerüsts infolge Resonanz im Zusam-



menhang mit der Kopplung mit der symm. ν_{CN_2} für eine derart kurzwellige Lage der asymm. CN_2 -Valenzschwingung verantwortlich gemacht werden.

5) Angew. Chem. **72**, 836 [1960].

⁶⁾ Chem. Ber. **94**, 2278 [1961].

7) H. J. BECHER, Chem. Ber. 89, 1593 [1956].

8) H. J. BECHER und F. GRIFFEL, Naturwissenschaften 43, 467 [1956].

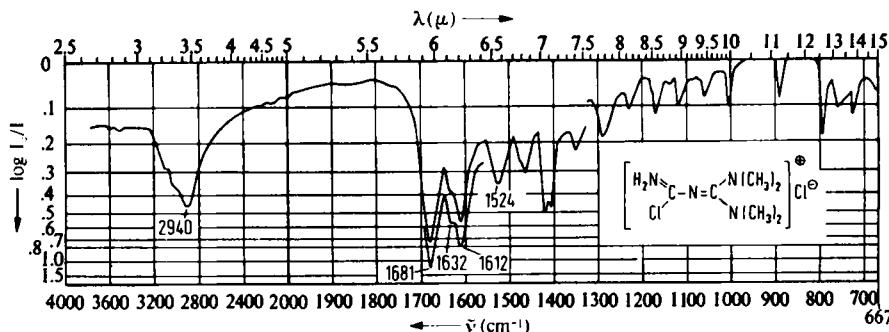
9) E. ALLENSTEIN und P. QUIS, Chem. Ber. 96, 1035 [1963].

Eine asymm. ν_{CN_2} ist in ähnlicher Lage auch in den IR-Spektren der Halogenwasserstoff-Addukte des Tetramethylcyanguanidins zu erwarten, wenn bei der Addition von Halogenwasserstoff die Guanidin-Konfiguration $\text{N}=\text{CN}_2$ erhalten bleibt und außerdem keine der Dimethylaminogruppen durch Anlagerung eines Protons von der Teilnahme an der Resonanz ausgeschlossen wird.

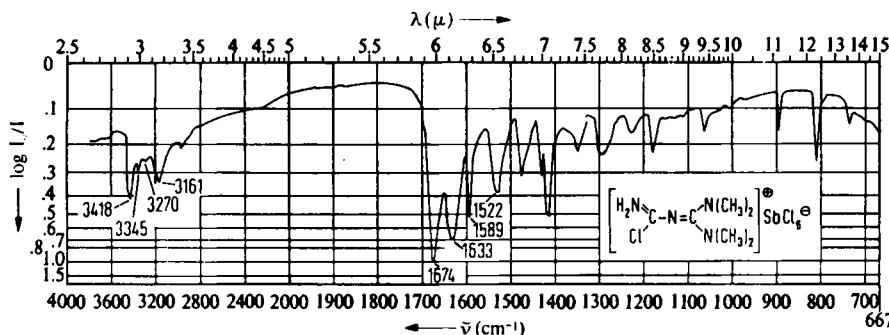
HALOGENWASSERSTOFF-ADDUKTE DES TETRAMETHYLCYANGUANIDINS

Die Umsetzung von Tetramethylcyanguanidin mit überschüssigem Chlor- und Bromwasserstoff in absolut. benzol. oder äther. Lösung führte zur Fällung kristalliner Bis-halogenwasserstoff-Addukte. Dagegen bildete sich beim Einleiten von Chlorwasserstoff oder Deuteriumchlorid in eine Lösung von Tetramethylcyanguanidin in Methylenechlorid kein Niederschlag. Sobald diesen Lösungen jedoch anschließend Antimon(V)-chlorid zugesetzt wurde, fielen Bis-chlorwasserstoff- oder Bis-deuteriumchlorid-Verbindungen des Tetramethylcyanguanidins aus, die jeweils noch ein Mol. SbCl_5 enthielten.

In Abbild. 2 bis 4 sind die Infrarotspektren dieser Verbindungen mit Ausnahme des Bis-bromwasserstoff-Adduks im Natriumchloridbereich ($3800 - 632/\text{cm}$) wiedergegeben.



Abbild. 2. IR-Spektrum des Addukts von 2 Mol. HCl an Tetramethylcyanguanidin



Abbild. 3. IR-Spektrum des Addukts von 2 Mol. HCl und 1 Mol. SbCl_5 an Tetramethylcyanguanidin

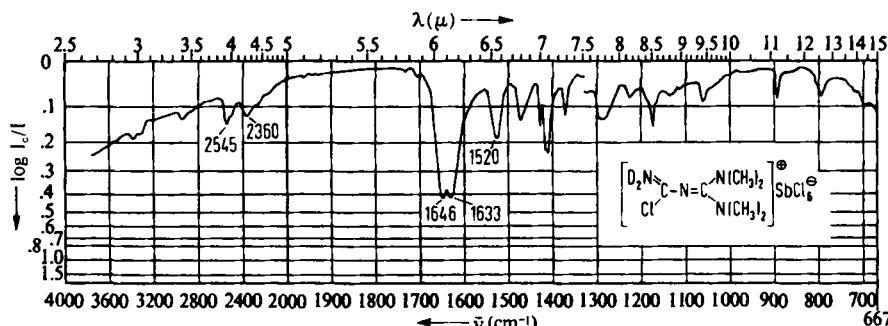
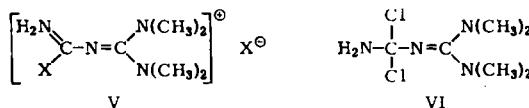


Abbildung. 4. IR-Spektrum des Addukts von 2 Mol. DCI und 1 Mol. $SbCl_5$ an Tetramethylcyanguanidin

Im Intervall $1500-1700/\text{cm}$ dieser Spektren sind als intensive Banden nur die Absorptionen der $C=N$ - und der asymm. CN_2 -Valenzschwingungen sowie der δ_{NH_2} -Deformationsschwingungen zu erwarten. Durch Vergleich der Spektren des Bis-chlorwasserstoff-Addukts (Abbild. 2) bzw. des Bis-chlorwasserstoff-Addukts mit einem Mol. Antimon(V)-chlorid (Abbild. 3) mit dem Spektrum der aus Tetramethylcyanguanidin, Deuteriumchlorid und Antimon(V)-chlorid im Molverhältnis 1 : 2 : 1 bestehenden Verbindung (Abbild. 4) ergibt sich, daß sich beim Ersatz von HCl durch DCI die Zahl der intensiven Banden zwischen 1500 und $1700/\text{cm}$ von vier auf drei verringert. Dadurch ist nachgewiesen, daß eine der vier intensiven Banden in den Spektren der Chlorwasserstoff-Addukte einer δ_{NH_2} -Deformationsschwingung zuzuordnen ist, die bei der Deuterierung aus dem betrachteten Wellenzahlbereich heraus um $400-500/\text{cm}$ langwellig verschoben wird. Da von allen möglichen Strukturformeln der Bis-halogenwasserstoff-Addukte des Tetramethylcyanguanidins nur die folgenden zwei Formen V und VI NH₂-Gruppen enthalten, sind nach dem IR-spektroskopischen Nachweis einer δ_{NH_2} -Deformationsabsorption die übrigen, hier nicht näher aufgeführten Formen auszuschließen.



Zwischen den verbleibenden beiden Formen V und VI kann bereits an Hand der Zahl der intensiven Banden im Bereich $1500-1700/\text{cm}$ unterschieden werden. Die Form VI dürfte im genannten Bereich insgesamt nur drei Banden, nämlich eine δ_{NH_2} , eine $\nu_{C=N}$ und eine asymm. ν_{CN_2} zeigen. Dagegen sind bei Vorliegen der Konstitution V in Übereinstimmung mit den Beobachtungen neben einer δ_{NH_2} und einer asymm. ν_{CN_2} zwei $\nu_{C=N}$, insgesamt also vier intensive Banden zu erwarten. Die Zuordnung dieser Absorptionsbanden ist der Tabelle zu entnehmen.

Zwischen den beiden Formen V und VI ist aber noch auf Grund einer weiteren Beobachtung in den Infrarotspektren zu unterscheiden. Die Bis-chlorwasserstoff-Verbindung des Tetramethylcyanguanidins (Abbild. 2) zeigt ebenso wie das Bis-brom-

Zuordnung der IR-Absorptionsbanden des Tetramethylcyanguanidins und seiner Bis-halogenwasserstoff- oder Bis-deuteriumchlorid-Addukte im Wellenzahlbereich 3800—1500/cm

Kation oder Molekül					
Anion	—	Cl [⊖]	SbCl ₆ [⊖]	SbCl ₆ [⊖]	Br [⊖]
ν _{NH}	—	3129 Sch 3040 Sch 2940 st	3418 st 3345 s 3270 ss—s 3161 m	—	3160 m—st 2992 st
ν _{CH}	3000 Sch 2843 m 2812 ss—s	?	2953 ss	2938 ss	?
ν _{ND}	—	—	—	2545 s—m 2360 s	—
ν _{C≡N}	2173 st—sst	—	—	—	—
ν _{C=N}	1564 st—sst	1681 sst 1632 Sch	1674 sst 1633 st—sst	1646 sst 1633 st—sst	1665 sst 1606 st—sst
δ _{NH₂}	—	1612 st—sst	1589 st	—	?
ν _{as CN₂}	1546 sst	1524 m—st	1522 st	1520 m	1517 m—st

wasserstoff-Addukt um 3000/cm eine sehr breite Bande ohne weitere Struktur mit einem bzw. zwei Maxima bei 2940 oder 3160 und 2992/cm, die NH-Valenzschwingungen zugeordnet werden müssen. Nach Untersuchungen von D. WALDRON¹⁰⁾ sowie von R. MECKE und W. KUTZELNIGG¹¹⁾ ist diese Form ebenso wie die langwellige Lage der NH-Valenzabsorptionen charakteristisch für das Vorhandensein von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen NH-Bindungen in Kationen und Halogenid-Anionen. Diese Beobachtung weist bereits auf das Vorliegen der Salzform V hin. Noch eindeutiger spricht jedoch ein Vergleich der Spektren des Bis-chlorwasserstoff-Addukts (Abbild. 2) und der Verbindung aus Tetramethylcyanguanidin, Chlorwasserstoff und Antimon(V)-chlorid (Abbild. 3) für die salzartige Konstitution V. Nach V. CAGLIOTTI und C. FURLANI¹²⁾ entfällt bei Vergrößerung der Anionen von Ammoniumsalzen durch Komplexbildung, beispielsweise bei Bildung von Hexachloroantimonat-Anionen, aus räumlichen Gründen die Möglichkeit zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen Kation und Anion. Dementsprechend werden die NH-Valenzabsorptionen in Salzen mit komplexen Anionen schärfer und treten gegenüber den entsprechenden Banden der einfachen Halogenide kurzwellig verschoben wieder im normalen Bereich ungestörter NH-Valenzabsorptionen auf. Genau dieser Effekt zeigt sich bei der Einführung von Antimon(V)-chlorid in das Bis-chlorwasserstoff-Addukt des Tetramethylcyanguanidins. Hieraus kann gefolgert werden, daß sich das Hexachloroantimonat der Form V gebildet hat. Allerdings werden im NH-Valenzbereich des IR-Spektrums dieses Hexachloroantimonats vier Absorptionsbanden beobachtet, obwohl bei einer NH₂-Gruppe nur zwei Banden beobachtet werden dürften. Von den beobachteten

¹⁰⁾ J. chem. Physics 21, 734 [1953].

¹¹⁾ Spectrochim. Acta [London] 16, 1216 und 1225 [1960].

¹²⁾ Atti Accad. naz. Lincei VII 24, 633 [1958].

Banden dürften jedoch auch nur zwei von NH-Valenzschwingungen und die übrigen von Ober- oder Kombinationstönen der intensiven Banden des Bereichs 1500–1700/cm herrühren. Wie bei vielen Amiden fallen diese Ober- oder Kombinationstöne in den Bereich der NH-Valenzabsorptionen und werden dadurch in ihrer Intensität stark angehoben¹¹⁾. In Übereinstimmung mit dem Verhalten der NH-Valenzabsorptionen wird die δ_{NH_2} , die im Chlorid bei 1612/cm auftritt, bei Fällung der Wasserstoffbrückenbindung zwischen Anion und Kation im Hexachloroantimonat langwellig nach 1589/cm verschoben. Dagegen bleiben die übrigen Banden im Intervall 1500 bis 1700/cm im Chlorid und im Hexachloroantimonat nahezulagekonstant. Sie sind deshalb Gerüstschwingungen zugeordnet worden.

Durch den Nachweis der Salzform V der Bis-halogenwasserstoff-Addukte des Tetramethylcyanguanidins, deren Kation durch Resonanz stabilisiert sein dürfte, ist eine entsprechende Konstitution II der Bis-halogenwasserstoff-Addukte der *N*-Cyanhalogen-formamidine (I) sehr wahrscheinlich geworden. Auf den Zusammenhang dieser Konstitution mit einer von den bisherigen Vorstellungen abweichenden Form der Biguanidiniumhalogenide war bereits früher²⁾ hingewiesen worden.

Wir danken dem Direktor des Laboratoriums für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart, Herrn Professor Dr. J. GOUBEAU, für die Unterstützung dieser Arbeit und sind außerdem der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT für die Gewährung eines Stipendiums zu großem Dank verpflichtet.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Zur Darstellung des *Tetramethylcyanguanidins* wurden zunächst nach H. BREDERECK und K. BREDERECK⁶⁾ Lösungen von 78 g Tetramethylharnstoff und 67.2 g Phosgen in jeweils 200 ccm absol. Benzol unter Eiskühlung vereinigt. Unter CO₂-Entwicklung fiel das *Tetramethyl-chlor-formamidiniumchlorid* (Tetramethylcarbamidchlorid) $[(\text{H}_3\text{C})_2\text{N}]_2\text{CCl}^{\oplus}\text{Cl}^{\ominus}$ als farbloser kristalliner Niederschlag aus. Ohne Isolierung dieses Zwischenprodukts wurde anschließend der gerührten Suspension bei Raumtemperatur eine Lösung von 28.56 g *Cyanamid* und 191 ccm Triäthylamin in 200 ccm absol. Benzol zugesetzt und das Reaktionsgemisch danach 2 Std. unter Röhren auf 60° gehalten. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der nunmehr aus Triäthylammoniumchlorid bestehende Bodenkörper abfiltriert und das Benzol weitgehend abdestilliert. Es blieb ein vornehmlich aus *Tetramethylcyanguanidin* bestehendes Öl zurück, das durch zweimalige Vakuumdestillation gereinigt wurde. Bei einem Sdp.₂ von 181–182° gingen 50.5 g einer auch bei Raumtemperatur flüssig bleibenden, farblosen Substanz als Hauptfraktion über. Ausb., bez. auf Tetramethylharnstoff 54% d. Th.

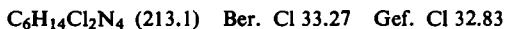
C₆H₁₂N₄ (140.2) Ber. C 51.40 H 8.63 N 39.97 Gef. C 51.30 H 8.52 N 40.31
Mol.-Gew. 140.6, 142.2 (kryoskop. in Benzol)

Das *Tetramethylcyanguanidin* zeigte bei einer Kapillaraufnahme folgende IR-Absorptionsbanden im NaCl-Bereich:

3000 Sch, 2843 m, 2812 ss—s, 2173 st—sst, 1564 st—sst, 1546 sst, 1476 m, 1426 m—st, 1400 st, 1340 s—m, 1256 ss, 1232 s, 1159 m—st, 1140 Sch, 1087 s, 1061 s—m, 987 m, 907 m, 755 s—m, 703 ss.

Zur Darstellung des *Bis-chlorwasserstoff-Addukts* wurde in eine Lösung von 1.0 g Tetramethylcyanguanidin in 30 ccm absol. Benzol unter Eiskühlung trockener Chlorwasserstoff eingeleitet. Nach einiger Zeit schied sich aus der Lösung ein Öl ab, das beim Stehenlassen bei

0° teilweise kristallisierte. Völlige Erstarrung trat ein, nachdem das Benzol dekantiert und Lösungsmittelreste i. Vak. abgezogen wurden. Die farblose Additionsverbindung ergab bei argentometrisch-potentiometrischer Titration der stark sauer reagierenden wäßr. Lösung folgenden Chlorgehalt:



Die IR-Aufnahme des HCl-Addukts als Hostaflon- (3800—1325/cm) und als Paraffinöl-paste (1325—632/cm) ergab die folgenden Absorptionsbanden:

3129 Sch, 3040 Sch, 2940 st, 1681 sst, 1632 Sch, 1612 st—sst, 1524 m—st, 1463 m, 1416 st—sst, 1408 Sch, 1347 s, 1285 m—st, 1227 s, 1167 s—m, 1114 s—m, 1060 s, 1006 m—st, 888 m—st, 790 st—sst, 755 s, 720 s—m.

Als in eine Lösung von 1.40 g *Tetramethylcyanguanidin* in 30 ccm Methylenchlorid unter Eiskühlung *Chlorwasserstoff* eingeleitet wurde, blieb die Lösung zunächst klar. Erst bei Zusatz einer Lösung von 3.00 g *Antimon(V)-chlorid* in 30 ccm Methylenchlorid fiel ein leicht gelblicher Niederschlag, der mit Methylenchlorid gewaschen und i. Vak. getrocknet wurde. Die argentometrische Chlorid- und die bromatometrische Antimon-Bestimmung ergab folgende Werte:



Die IR-Aufnahme dieser Verbindung in Hostaflon- und Paraffinöl ergab folgende Absorptionsbanden:

3418 st, 3345 s, 3270 ss—s, 3161 m, 2953 ss, 1674 sst, 1633 st—sst, 1589 st, 1522 st, 1471 st, 1425 m—st, 1410 st—sst, 1344 s—m, 1289 st, 1225 s, 1175 m—st, 1064 s—m, 894 m—st, 810 st, 735 s—m.

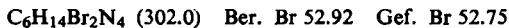
Unter völlig gleichen Versuchsbedingungen, nur unter Ersatz des Chlorwasserstoffs durch *Deuteriumchlorid*, wurde ein ebenfalls leicht gelbliches Produkt folgender Zusammensetzung erhalten:



Im NaCl-Bereich zeigte das *N*-deuterierte Produkt bei Aufnahme in Nujol und Hostaflon folgendes IR-Spektrum:

3380 ss, 2938 ss, 2545 s—m, 2360 s, 1646 sst, 1633 st—sst, 1520 m, 1471 s—m, 1423 s—m, 1413 Sch, 1407 m—st, 1367 s—m, 1288 s—m, 1223 ss—s, 1186 Sch, 1173 m, 1134 ss, 1062 ss—s, 891 s, 792 s, 689 ss.

Das *Bis-bromwasserstoff-Addukt* wurde durch Einleiten von trockenem HBr in eine gesätt. Lösung von Tetramethylcyanguanidin in absol. Äther hergestellt. Beim Einleiten bildete sich ein feinkristalliner, farbloser Niederschlag. Die argentometrisch-potentiometrische Titration der stark sauer reagierenden wäßrigen Lösung ergab folgenden Bromgehalt:



Die IR-Aufnahme des HBr-Addukts als Hostaflon- und Nujolöl-Paste ergab die folgenden Absorptionsbanden:

3160 m—st, 2992 st, 1665 sst, 1606 st—sst, 1517 m—st, 1471 s—m, 1435 s—m, 1415 Sch, 1401 st, 1337 s—m, 1276 st, 1217 s, 1165 m—st, 1102 s, 997 m—st, 886 m, 777 st, 696 m.

Die IR-Spektren wurden mit einem linear in Wellenzahlen registrierenden Perkin-Elmer-Spektrometer Modell 21 mit einem NaCl-Prisma aufgenommen.