Z. anorg. allg. Chem. **415**, 115—124 (1975) J. A. Barth, Leipzig

Substitutionsreaktionen an N—Cl-Verbindungen

Von H. Leimeister und K. Dehnicke

Marburg, Fachbereich Chemie der Universität

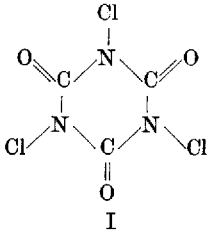
Inhaltsübersicht. Die N—Cl-Verbindungen Trichlorcyanursäure I, 1,3-Dichlorparabansäure II, 1,3-Dichlorhydantoin III, N-Chlorsuccinimid IV und N-Chloracetamid V werden bezüglich ihres reaktiven Verhaltens der N—Cl-Baugruppe gegenüber einigen Metallalkylen und Metallchloriden geprüft. Während die Verbindungen I—III mit deutlichem $Cl^{\oplus}$-Charakter unter Substitution einer oder höchstens zweier Cl—Atome reagieren, neigen IV und V zur Abspaltung von $Cl^{\ominus}$, wobei mit $SbCl_5$ Hexachloroantimonate entstehen. Einige Eigenschaften sowie schwingungsspektroskopische Daten werden mitgeteilt.

Substitution Reactions of N—Cl Compounds

Abstract. The reactions of the N—Cl compounds Trichloroisocyanuric Acid I, 1,3-Dichloroparabanic Acid II, 1,3-Dichlorohydantoin III, N-Chlorosuccinimide IV and N-Chloraceteamide V are studied with respect to some metal alkyles and metal chlorides, respectively. Substitution reactions occur with the compounds I—III which have dominant $Cl^{\oplus}$-character, whereas IV and V prefer to react with $SbCl_5$ forming hexachloroantimonates. Some properties and vibrational informations are given.

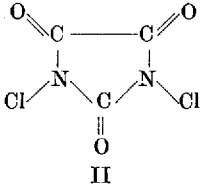
1. Einleitung

Zahlreiche Metallchloride und metallorganische Verbindungen reagieren mit Molekeln, die elektropositives Chlor enthalten oder bei denen das Cl-Atom durch das Reaktionsgeschehen positiv induziert wird, unter Substitution, wobei ein treibendes Moment in dem Redox-Ausgleich der entgegengesetzt polarisierten $Cl^{\oplus}/Cl^{\ominus}$-Spezies der Reaktanden bzw. in der Bildung des chlorierten organischen Restes RCl zu suchen ist [1]. Beispiele für solche Molekeln sind ClF, Cl_2O, $ClONO_2$ und ClN_3, die zur Darstellung von Metallhalogenidfluoriden, -oxiden, -nitraten und -aziden bzw. zur Darstellung der entsprechend substituierten metallorganischen Derivate geeignet sind [1]. Im folgenden berichten wir über einige N—Cl Verbindungen, deren Fähigkeit, mit Metallchloriden und Metallalkylen unter Substitution zu reagieren, wir anhand einiger Beispiele geprüft haben. Von den von uns bearbeiteten Verbindungen I—V



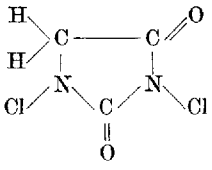
I

„Trichlorcyanursäure"



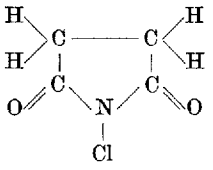
II

„1,3-Dichlorparabansäure"



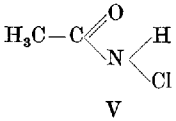
III

„1,3-Dichlorhydantoin"



IV

„N-Chlorsuccinimid"



V

„N-Chloracetamid"

interessierte uns besonders das reaktive Verhalten von I, die einer schrittweisen Substitution der Cl-Atome zugänglich sein sollte.

2. Reaktionen der Trichlorcyanursäure I

Die Molekel I bildet nach den Ergebnissen des Schwingungsspektrums [2] einen ebenen Ring (Symmetrie D_{3h}), der eine Folge einer weitgehend möglichen Delokalisierung des π-Elektronensystems sein dürfte. Damit scheint auch die geringe Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln zusammenzuhängen, die intermolekulare N—Cl···O-Wechselwirkungen nahelegt. Die Cl-Atome übernehmen somit, zumindest partiell, die Rolle der H-Atome bei der Ausbildung von N—H···O-Wasserstoffbrückenbindungen, wie sie in der röntgenographischen Strukturbestimmung der Cyanursäure $(HNCO)_3$ durch auffällig kurze intermolekulare N···(H)···O-Abstände zum Ausdruck kommt [3]. Am Beispiel des N-Chlorsuccinimids (IV) ist die intermolekulare N—Cl···O-Wechselwirkung ebenfalls durch eine röntgenographische Strukturbestimmung gesichert [4]; sie äußert sich in bemerkenswert kurzen intermolekularen Cl···O-Abständen und damit korrelierend in entsprechend großen C—O-Bindungslängen. Damit ist die in der Einleitung erwähnte Voraussetzung für den Ablauf von Substitutionsreaktionen gegeben. Sie vollziehen sich im Prinzip nach den Modellreaktionen (1) und (2), für deren Ablauf wir in erster Linie Acetronitril als Lösungsmittel verwendet haben, in dem sich die Verbindungen I—V mäßig gut lösen.

$$\overset{\delta-}{Cl_nM} + \overset{\delta+}{Cl}—NR \rightarrow \quad Cl_{n-1}M—NR + Cl_2 \tag{1}$$

$$(CH_3)_nM + Cl—NR \rightarrow (CH_3)_{n-1}M—NR + CH_3Cl. \tag{2}$$

Die Reaktionen (1) und (2) verlaufen im Temperaturbereich von 20—130 °C, die entstehenden Reaktionsprodukte bilden schwerlösliche, hygroskopische, meist kristalline Festkörper, die in Tab. 1 zusammen mit den Reaktionsprodukten von II—V enthalten sind.

Sie weisen keine definierten Schmelzpunkte auf; ihr thermisches Verhalten ist unspezifisch, zusammen mit der extremen Schwerlöslichkeit der Präparate deutet dies auf beträchtliche intermolekulare Wechselwirkungen hin. Versuche,

die Produkte einer Vakuumthermolyse zu unterziehen, ergaben keine Anhaltspunkte für eine Depolymerisierung, wie sie für die nichtsubstituierte Trichlorcyanursäure beobachtet wurde und zur Bildung von ClNCO [5] und $(ClNCO)_2$ [6] ausgenutzt werden kann. Die Eigenschaften der Präparate werden insgesamt im wesentlichen durch die Monochlor- und Dichlorcyanurreste bestimmt.

Gegenüber der Reaktionsfreudigkeit des monomeren ClNCO, mit CH_3HgCl bzw. $(CH_3)_3SiCl$ gemäß Gl. (1) zu reagieren [7], findet man bei $(ClNCO)_3$ eine spürbar geringere Neigung zum Ablauf analoger Substitutionen. Sie nimmt beim

Tabelle 1 Reaktionsprodukte verschiedener N—Cl-Verbindungen

Edukte	Produkt		Rk.-Temp. [°C]	Lösungsmittel	Bemerkungen
I + $HgCl_2$	$ClHg(N_3C_3O_3Cl_2)$	1	80	CH_3CN	Z. 180°C
2 I + $HgCl_2$	$Hg(N_3C_3O_3Cl_2)_2$	2	80	CH_3CN	Z. 180°C
I + CH_3HgCl	$CH_3Hg(N_3C_3O_3Cl_2)$	3	80	CH_3CN	Z. 180°C
I + 2 $Hg(CH_3)_2$	$(CH_3Hg)_3(N_3C_3O_3Cl)$	4	94	C_2Cl_4	Z. 180°C
I + $Pb(CH_3)_4$	$(CH_3)_3Pb(N_3C_3O_3Cl_2)$	5	20	CH_3CN/Toluol	Z. 190°C
I + 2 $Pb(CH_3)_4$	$[(CH_3)_3Pb]_3(N_3C_3O_3Cl)$	6	80	CH_3CN	Z. 190°C
I + $Sn(CH_3)_4$	$(CH_3)_3Sn(N_3C_3O_3Cl_2)$	7	110	C_2Cl_4	Z. 190°C
I + 2 $Sn(CH_3)_4$	$[(CH_3)_3Sn]_3(N_3C_3O_3Cl)$	8	110	C_2Cl_4	Z. 190°C
I + $ClSn(CH_3)_3$	$(CH_3)_3Sn(N_3C_3O_3Cl_2)$	7	110	C_2Cl_4	Z. 190°C
2 I + $Cl_2Sn(CH_3)_2$	$(CH_3)_3Sn(N_3C_3O_3Cl_2)_2$	9	20	CH_3CN	Z. 190°C
I + $SnCl_4$	$Cl_3Sn(N_3C_3O_3Cl_2)$	10	114	$SnCl_4$	Z. 190°C
I + $AsCl_3$	$Cl_2As(N_3C_3O_3Cl_2)$	11	130	$AsCl_3$	Z. 190°C
II + 2 $Pb(CH_3)_4$	$[(CH_3)_3Pb]_2(N_3C_3O_3)$	12	25	CH_3CN	Fp. 205° (Z)
III + $Pb(CH_3)_4$	$(CH_3)_3Pb(N_3C_3H_2O_3Cl)$	13	40	C_2Cl_4	Fp. 190° (Z)
IV + $SbCl_5$	$(NC_4H_4O_2)^+SbCl_6^-$	14	40	CH_2Cl_2	b)
V + $Pb(CH_3)_4$	$(CH_3)_3Pb(NC_2H_4O)$	15	25	CH_2Cl_2	b)
V + $SbCl_5$	$(NC_2H_4O)^+SbCl_6^-$	16	25	CH_2Cl_2	b)

a) Z. = Zersetzung; b) Kein Schmelzpunkt bis 250°C.

Versuch, auch das zweite Cl-Atom von $(ClNCO)_3$ gemäß (1) bzw. (2) zu substituieren, nochmals sprunghaft ab, was sich insbesondere in sehr langen Reaktionszeiten äußert. Das dritte Cl-Atom schließlich ist nach unseren Beobachtungen in keinem Fall einer Substitution zugänglich gewesen. Zweifellos spielen hierbei induktive Effekte eine wesentliche Rolle, die einen mit zunehmender Substitution abnehmenden ($\delta+$)-Charakter der restlichen Cl-Atome bewirken.

In den IR-Spektren der quecksilbersubstituierten Derivate **1** bis **4** kommt sehr deutlich die gegenüber $(ClNCO)_3$ (D_{3h}) erniedrigte Symmetrie in der Aufspaltung der zweifach entarteten Schwingungen zum Ausdruck. Als höchste Symmetrie kommt nach Substitution nur noch C_{2v} in Betracht; möglich sind auch C_s bzw. C_1. Eine Unterscheidung ist ohne Kenntnis der Polarisationsverhältnisse nicht möglich. Insgesamt sind die Spektren von **1**—**4** einander sehr ähnlich, soweit es die inneren Schwingungen des $(N_3C_3O_3Cl_2)$-Restes betrifft. Wir beobachten bei **3** zugleich eine Aufspaltung von ν NCl des $(ClNCO)_3$ der Rasse E′ in ein Dublett 715/735 cm^{-1}, als auch eine spürbar langwellige Verschiebung (von 800 cm^{-1}) dieser Bande. Zugleich werden mit der Substitution eines Cl-Atoms der Trichlorcyanursäure durch den CH_3—Hg-Rest die CO-Valenzschwingungen von 1781 cm^{-1} (A_1') bzw. 1735 cm^{-1} (E′) nach 1760, 1695 und 1670 cm^{-1} langwellig

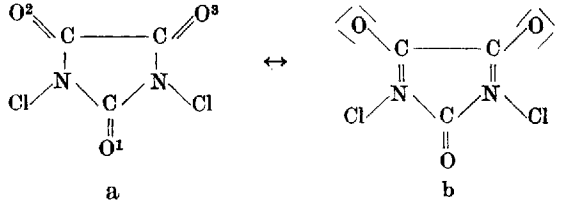
beeinflußt und zugleich die Aufhebung der Entartung der E'-Schwingung festgestellt. Ähnliche, als induktive Effekte zu deutende Befunde lassen sich auch in den Schwingungsspektren der übrigen Substitutionsprodukte **1**–**11** beobachten. Die Hg–N-Valenzschwingung läßt sich allgemein im Bereich von 340–370 cm^{-1} identifizieren, in **3** liegt sie bei 362 cm^{-1}. Sie entspricht damit in ihrer Lage den Befunden anderer, relativ polarer Hg–N-Einfachbindungen, z. B. $N(HgCH_3)_3$ (404, 380, 373 cm^{-1}) [8] oder $Hg_2(N_3)_2$ (331 cm^{-1}) [9]; dagegen werden für andere Quecksilber-Stickstoff-Valenzschwingungen auch deutlich kurzwelligere Werte angegeben, z. B. für die Methylquecksilberammoniumionen $[NH_{4-n}(HgCH_3)_n]^+$ mit Werten zwischen 500 und 600 cm^{-1} für die Schwingungen mit asymmetrischem bzw. entartetem Charakter [10] oder $Hg(N_3)_2$ (425, 410 cm^{-1}) [9]. Weitere, ausführliche Zuordnungen für die in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen s. [11].

Bei den mit $Pb(CH_3)_3$- bzw. $Sn(CH_3)_3$-Resten substituierten Derivaten **5**, **6**, **7**, **8** lassen sich jeweils zwei Metall-Kohlenstoffvalenzschwingungen beobachten, die sowohl in den IR- als auch in den RAMAN-Spektren auftreten. Somit kommt diesen Verbindungen bezüglich der Metallatome die lokale Symmetrie C_{3v} mit pyramidalen $M(CH_3)_3$-Resten zu, so daß die erwähnten Valenzschwingungen den Rassen A_1 und E angehören. Sie liegen z. B. in **5** bei 500 und 470 cm^{-1} und in **7** bei 555 und 535 cm^{-1}, womit sie etwa den Verhältnissen in den Verbindungen $(CH_3)_3PbCl$ [12] und $(CH_3)_3SnCl$ [13] entsprechen, obwohl sich intermolekulare Wechselwirkungen mit einer erhöhten Koordinationszahl am Metallatom nicht ausschließen lassen. Auch ν PbN (340 cm^{-1}) und ν SnN (470 cm^{-1}) liegen in normalen, für relativ polare Bindungen sprechenden Frequenzbereichen.

3. Reaktionen der Dichlorparabansäure II

3.1. Das IR-Spektrum von II

Für die Molekel II kommen sowohl eine planare Struktur (C_{2v}) als auch nichtebene Modelle (C_s, C_1) in Betracht. Schwingungsspektroskopisch ist eine Unterscheidung problematisch, da bei C_{2v} eine Entscheidung nur auf der Grundlage von 3 nur im RAMAN-Effekt erlaubten nichtebenen Deformationen der Rasse A_2 möglich wäre, die zudem erfahrungsgemäß nur geringe Intensitäten aufweisen. Die einzige RAMAN-Bande von diagnostischem Wert ist die im IR-Spektrum nicht auftretende Bande bei 353 cm^{-1}, die gegebenenfalls zusammen mit der Streulinie bei 214 cm^{-1} (IR-Bereich nicht registriert) für eine Zuordnung zur Rasse A_2 in Betracht zu ziehen ist. Wegen der Resonanzmöglichkeiten der Molekel, z. B.



a b

und in Analogie zu der röntgenographisch gesicherten planaren Struktur der H-Form der Parabansäure [14] nehmen wir auch für II eine planare Struktur an. Sie erfordert im IR-Spektrum 21 Grundschwingungen, davon 3 CO-, 2 N—Cl- und 5 Ringvalenzschwingungen. Beobachten lassen sich im IR-Spektrum insgesamt 19 als Grundschwingungen zu deutende Absorptionen. Hinzu kommen die beiden im IR-Spektrum nicht registrierten RAMAN-Banden bei 214 und 353 cm^{-1}. Sie sind in Tab. 2 mit den Zuordnungsvorschlägen enthalten; die Tabelle enthält zugleich das IR-Spektrum des Bis(trimethylblei)-Derivates **12**.

Tabelle 2 IR-Spektren von $N_2C_3O_3Cl_2$ (II) und $[(CH_3)_3Pb]_2(N_2C_3O_3)$ **12**

RAMAN (in CH_3CN-Lösung) $N_2C_3O_3Cl_2$ (II)			IR $N_2C_3O_3Cl_2$ (II)		IR $[(CH_3)_3Pb]_2(N_2C_3O_3)$ **12**		Zuordnung
cm^{-1}	Int.*)	Dep.-Grad	cm^{-1}	Int.*)	cm^{-1}	Int.*)	
					3000	ss	$\nu\ CH_3$
					2890	m	$\nu\ CH_3$
			1930	ss			
1849	st	0,15	1850	m	1785	s	$\nu\ CO^1$
1830	mst	0,15	1830	ss	1745	ss	$\nu\ CO^2$, $\nu\ CO^3$
1803	ss	1	1800 Sch		1735	m	
1774	s	0,1	1750 Sch		1665	sst	
			1740	sst	1630	sst	
					1620	sst	
			1585	ss	1565	ss	
			1545	ss			
			1350	m	1355	st	$\nu\ CN$
					1340	ss	
			1320	Sch			
1308	s	0,25	1310	st	1320	sst	$\nu\ CN$
			1295	st	1300	sst	$\nu\ CN$
			1275	st			$\nu\ CN$
					1155 Sch		
			1135	sst	1130	st	$\nu\ CC$
			1125 Sch				
			1050	ss	1050	ss	
					1010	ss	
			960	st			
					850	ss	
790	ss	0,1	815	m	790	st	δ CCO
					780	st	$\varrho\ CH_3$
			775	s			
718	s	0,1	715	sst			$\nu\ N-Cl$
					660	ss	
654	sst	0,06	650	m			$\nu\ N-Cl$
					610	s	
			540	s	540	ss	
					495	m	$\nu_{as}\ PbC_3$
			505	Sch			
494	m	0,4	495	st	488	m	$\nu_s\ PbC_3$, δ CNCl
					455	s	ν PbN
353	m—s	0,1					γ Ring
325	ss	—	310	ss			
					270	s	$\delta\ PbC_3$
214	m	0,9					γ Ring

*) sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach, ss = sehr schwach, Sch = Schulter

Durch die Substitution der beiden Cl-Atome durch $Pb(CH_3)_3$-Gruppen ließen sich die N—Cl-Valenzschwingungen bei 715 (B_1) und 650 cm^{-1} (A_1) festlegen. Im CO-Valenzschwingungsbereich beobachtet man neben einer Bande mittlerer Intensität bei 1850 cm^{-1} eine breite, sehr starke und konturierte Absorption mit Maximum bei 1740 cm^{-1}, die vermutlich durch FERMI-Resonanz beeinflußt ist, Wir ordnen diese den beiden CO-Valenzschwingungen CO^2 und CO^3 zu, während die Bande bei 1850 cm^{-1} ν CO^1 sein dürfte. Man kann dies aus der Analogie zur NH-Form der Parabansäure folgern, bei der nur die O-Atome 2 und 3 intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden und damit eine Schwächung dieser CO-Bindungen veranlassen [14].

Eine Übertragung dieser Wechselwirkung auf entsprechende C=O···Cl-Kräfte liegt somit nahe; sie begünstigt zugleich Resonanzform b von II und läßt auch die relativ kurzwelligen CN-Valenzschwingungen verstehen, denen ein spürbarer Doppelbindungscharakter zukommen dürfte. Wir ordnen diese den relativ starken Banden bei 1350, 1310, 1295 und 1275 cm^{-1} zu, deren Lage sie damit zwischen den Werten von C—N-Einfachbindungen (~1050 cm^{-1}) und CN-Bindungen mit einem Bindungsgrad von 1,5 (z. B. 1556 cm^{-1} im s-Triazin) [15] als mit dieser Vorstellung im Einklang befindlich kennzeichnet.

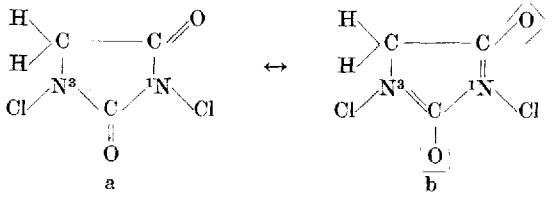
3.2. $[(CH_3)_3Pb]_2(N_2C_3O_3)$ 12

Die Verbindung **12** entsteht gemäß Gl. (2) in Acetonitrillösung aus $Pb(CH_3)_4$ und $Cl_2N_2C_3O_3$ II bereits bei Raumtemperatur in exothermer Reaktion. Die Reaktionsfähigkeit von II ist deutlich größer als die von I, so daß es nicht gelingt, ein Monosubstitutionsprodukt zu erhalten. Wie auch bei den Substitutionsprodukten von I werden die CO-Valenzschwingungen als Folge induktiver Effekte im Mittel langwellig verschoben. Im Bereich der Pb—C-Valenzschwingungen lassen sich im IR-Spektrum zwei Banden festlegen (ν_{as} PbC_3 495, ν_s PbC_3 488 cm^{-1}), so daß die Bleiatome pyramidal umgeben sein dürften. Eine Pb—N-Valenzschwingung läßt sich bei 455 cm^{-1} ermitteln.

4. Reaktionen von Dichlorhydantoin III

4.1. Das IR-Spektrum von III

Wegen der auch für diese Molekel III bestehenden Resonanzmöglichkeit



a b

besteht Anlaß, eine ebene, zumindest aber eine von der Planarität nur wenig abweichende Struktur anzunehmen. Schwingungsspektroskopisch ist das Problem nicht zu lösen, da auch bei einer planaren Ringstruktur die Symmetrie höchstens C_s beträgt. Es sollen daher nur einige für das vorliegende Problem interessierende Schwingungen erwähnt werden:

Die CO-Valenzschwingungen nehmen mit 1770 (Sch, Gleichtaktschwingung) und 1730 cm^{-1} (sst, Gegentaktschwingung) eine zur Trichlorcyanursäure I vergleichbare Lage ein. Auch die beiden N—Cl-Valenzschwingungen, die wir den Absorptionsbanden bei 705 cm^{-1} (st, Gegentakt) bzw. 610 cm^{-1} (st, Gleichtakt) zuordnen, lassen im Vergleich zu I keine auffälligen Besonderheiten erkennen. Es ist daher nicht überraschend, daß III auch in zu I sehr ähnlicher Weise unter Substitution reagiert. Die N—Cl-Valenzschwingungen von Dimethylhydantoin werden zwar von anderer Seite auffällig langwellig bei 524 und 490 cm^{-1} zugeordnet [16], doch läßt sich zeigen, daß die von uns in III als N—Cl-Valenzschwingung erachtete Bande bei 610 cm^{-1} nach Substitution eines der Cl-Atome durch den $Pb(CH_3)_3$-Rest (s. u.) verschwindet, wobei zugleich die zweite N—Cl-Valenzschwingung eine kurzwellige Verschiebung nach 735 cm^{-1} erfährt. Weitere Zuordnungen s. [11].

4.2. $(CH_3)_3Pb(N_2C_3H_2O_2Cl)$ **13**

Die Verbindung **13** erhält man durch Umsetzung der molaren Mengen $Pb(CH_3)_4$ mit III in siedendem Tetrachloräthylen als blaßgelbe, hygroskopische, bei 190 °C unter Zersetzung schmelzende Kristalle. Es gelingt auch bei anhaltender Einwirkung von überschüssigem Bleitetramethyl nicht, die Substitution des zweiten Cl-Atoms zu erzwingen. Wir nehmen eine Substitution des Trimethylbleirestes am N-Atom 1 an, da nur diese N—Cl-Gruppe durch die beiden benachbarten Carbonylgruppen im Sinne einer $Cl^{\delta+}$-Polarisierung genügend beeinflußt sein dürfte.

Die Substitution bewirkt eine spürbar langwellige Verschiebung der CO-Valenzschwingungen von 1770/1730 cm^{-1} nach 1645/1630 cm^{-1}, die einer Begünstigung der Resonanzform b des Hydantoinrestes entspricht. Dem Trimethylbleirest kommt die lokale Symmetrie C_{3v} einer pyramidalen Baugruppe zu, ausgewiesen durch die beiden IR-aktiven PbC_3-Valenzschwingungen bei 500 cm^{-1} (Sch) und 490 cm^{-1} (st).

5. Reaktionen von N-Chlorsuccinimid IV

Während Bleitetramethyl und Zinntetramethyl keine Neigung aufweisen, mit IV gemäß Gl. (2) zu reagieren, sind entsprechende Umsetzungen mit dem offenbar stärker positivierten Br-Atom des N-Bromsuccinimids [17] und anderen N-Brom-Derivaten von Dicarbonsäureimiden [18, 19] wohl bekannt. Nach der Kristallstrukturbestimmung [20] von IV handelt es sich um ein ebenfalls planares Ringsystem. Die N—Cl-Valenzschwingung ist mit 530 cm^{-1} bemerkenswert langwellig [16], was auf einen nur wenig ausgeprägten $Cl^{\delta+}$-Charakter hinweist. In Übereinstimmung damit bildet sich mit $SbCl_5$ in C_2Cl_4-Lösung kein Substitutionsprodukt, sondern ein Addukt im Molverhältnis 1:1, dem nach der Analyse von IR- und RAMAN-Spektrum die Struktur eines Hexachloroantimonats zukommt.

Kennzeichnend dafür ist insbesondere das im langwelligen Teil des Schwingungsspektrums beobachtete Alternativverbot des $[SbCl_6]^-$-Ions, für das eine IR-Bande (ν_{as}, F_{1u}) bei 370 cm^{-1} und RAMAN-Streulinien bei 331 cm^{-1} (ν_s A_{1g}), 300 cm^{-1} (ν_s, E_g) und 205 cm^{-1} (δ, F_{2g}) kennzeichnend sind. Sie befinden sich in guter Übereinstimmung mit entsprechenden Frequenzen von Alkalihexachloroantimonaten [21].

6. Reaktionen von N-Chloracetamid V

Schwingungsspektrum und Normalkoordinatenanalyse dieser Molekel sind bekannt [22]; die N—Cl-Valenzschwingung wird extrem langwellig bei 395 cm^{-1} zugeordnet; andere Autoren schlagen für ν N—Cl 593 cm^{-1} vor [16]. Wegen der komplizierten Kopplungsverhältnisse läßt sich das Problem auch nicht nach Austausch des Cl-Atoms durch die $Pb(CH_3)_3$-Gruppe klären. Gegen die relativ kurzwellige Zuordnung von ν N—Cl bei 593 cm^{-1} spricht der ambivalente Charakter des in Rede stehenden Cl-Atoms. Während mit $Pb(CH_3)_4$ glatt Substitution gemäß Gl. (2) erfolgt, die $Cl^{\delta+}$-Charakter erfordert und zur Bildung von $(CH_3)_3Pb(NC_2H_4O)$ **15** führt, findet mit $SbCl_5$ Adduktbildung statt, wobei $[CH_3CONH]^+[SbCl_6]^-$ **16** entsteht, dessen Bildung $Cl^{\delta-}$-Charakter des N-Chloracetamids voraussetzt. Die Identifizierung der Präparate erfolgte durch Elementaranalyse und mittels der Schwingungsspektren, in denen die charakteristischen Schwingungen des $Pb(CH_3)_3$-Restes in **15** bzw. des $[SbCl_6]^-$-Ions in **16** zu erkennen sind. Es ist somit unzweifelhaft, daß dem Reaktionspartner der N—Cl-Verbindung bezüglich des Ablaufs der Umsetzung ein dominierender Einfluß zukommt. Ein ähnliches redoxamphoteres Verhalten ist von der N—Cl-Gruppe des Cl_3VNCl bekannt, das mit Pyridin $[Cl_3VN]^-[ClPy_2]^+$ liefert, während sich mit Antimonpentachlorid das Hexachloroantimonat $[Cl_3VN]^+[SbCl_6]^-$ bildet [23].

7. Experimenteller Teil

Alle Reaktionen erfordern völligen Feuchtigkeitsausschluß. Die verwendeten Lösungsmittel wurden entsprechend sorgfältig gereinigt. Die angewandten Metallchloride und Metallalkyle waren handelsübliche Präparate, die durch Destillation gereinigt wurden.

7.1. Darstellung der N-Chlorverbindungen. Trichlorcyanursäure I war ein handelsübliches Präparat, das zur Reinigung aus Acetonitril umkristallisiert wurde. Die übrigen N—Cl-Verbindungen wurden nach bekannten Verfahren durch Chlorierung der entsprechenden N—H-Verbindungen mittels Chlor oder Natriumhypochlorit erhalten. Die dabei beobachteten experimentellen Schwierigkeiten veranlaßten uns zur Suche nach einem einfachereren Verfahren. Wir fanden es in der chlorierenden Wirkung der Trichlorcyanursäure I, die in Acetonitrillösungen mit verschiedenen N—H-Verbindungen bereits bei Zimmertemperatur unter H^+/Cl^+-Austausch reagiert. Im allgemeinen wirkt I dabei nur monofunktionell, z. B. bei der Präparierung von IV:

$$\begin{matrix} H_2C-CO \\ | \\ H_2C-CO \end{matrix}\!\!>\!NH + (ClNCO)_3 \rightarrow \begin{matrix} CH_2-CO \\ | \\ CH_2-CO \end{matrix}\!\!>\!N-Cl + HN_3C_3O_3Cl_2.$$

In analoger Weise lassen sich N-Chlorphthalimid, N,N'-Dichlordimethylharnstoff und N-Chloracetamid V aus den entsprechenden N—H-Verbindungen erhalten. Bei der Darstellung von N-Chlor-N,N'-Dimethylharnstoff lassen sich alle 3 Cl-Atome der Trichlorcyanursäure austauschen:

$$3(CH_3)HN-CO-NH(CH_3) + (ClNCO)_3 \rightarrow 3(CH_3)ClN-CO-NH(CH_3) + (HNCO)_3.$$

Da die bei den Reaktionen entstehenden NH-substituierten Cyanursäuren in Acetonitril sehr schwer löslich sind, können sie abfiltriert werden, und aus den Acetonitrillösungen lassen sich die N—Cl-Verbindungen nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum in hohen Reinheiten und nahezu vollständigen Ausbeuten gewinnen. Dagegen ließen sich auf diese Weise N-Dichloracetamid, 1,3-Dichlorparabansäure II und 1,3-Dichlorhydantoin nicht erhalten.

7.2. Darstellung der Derivate der N—Cl-Verbindungen. Die Darstellung der in dieser Arbeit beschriebenen Substitutions- und Additionsprodukte der N—Cl-Verbindungen I—V folgt den in Tab. 1 genannten äußeren Bedingungen. Bei der Präparierung der 1:1-Derivate verwendet man die Reaktanden im entsprechenden Molverhältnis, während bei den Substitutionsprodukten im Molverhältnis 1:2 bzw. 2:1 (**2**, **4**, **6**, **8**, **9**, **12**) der zweifach zu substituierende Reaktionspartner im Überschuß (molares Verhältnis etwa 1:3) anzuwenden ist. Die Quantität des anzuwendenden Lösungsmittels richtet sich nach der Löslichkeit der jeweils zu lösenden festen Reaktionskomponenten, von denen man zuvor gesättigte Lösungen herrichtet. Wegen der nur mäßigen Löslichkeit der N—Cl-Verbindungen empfiehlt es sich, die Lösungen dieser Komponenten vor Vereinigung der Reaktanden auf Reaktionstemperatur zu bringen. Bei der Darstellung der Präparate **10** und **11** benutzt man zweckmäßigerweise $SnCl_4$ bzw. $AsCl_3$ als Lösungsmittel und Reaktionspartner zugleich. Nach beendeter Umsetzung filtriert man unter Feuchtigkeitsausschluß, wäscht mehrfach mit trockenem Tetrachlorkohlenstoff und trocknet im Hochvakuum. Ausbeuten zwischen 80 und 90%, bezogen auf die im Unterschuß eingesetzte Komponente.

Tabelle 3 Analytische Werte der Präparate **1** bis **16** [in %]

	C		H		N		Cl	
	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.
1	8,35	10,2	—	—	9,70	10,0	24,58	24,3
2	12,12	12,1	—	—	14,12	13,8	23,88	23,6
3	8,72	10,9			10,20	11,4	17,23	17,1
4	10,12	10,6	0,74	0,9	7,08	7,3	4,30	4,1
5	16,03	16,2	2,00	2,5	9,35	9,8	15,80	15,2
6	16,21	18,4	2,70	2,7	6,30	7,6	5,30	4,6
7	19,96	20,0	2,50	2,4	11,60	10,4	19,70	18,5
8	22,60	22,5	1,84	1,9	8,60	8,4	7,27	7,3
9	17,70	18,0	1,10	1,0	15,45	15,3	22,10	21,8
10	8,55	8,7	—	—	9,95	10,0	42,00	40,9
11	10,50	11,5	—	—	12,25	13,6	41,42	40,1
12	17,70	18,1	2,92	2,7	4,55	4,7	—	—
13	18,68	19,2	2,85	2,9	7,26	7,4	9,21	9,5
14	11,10	11,4			3,23	3,8	44,20	42,5
15	19,35	18,8	4,10	4,0	4,51	4,7	—	—
16	6,15	6,3					57,00	55,8

7.3. Analysenergebnisse. Tab. 3 unterrichtet über die Analysenergebnisse der Präparate **1** bis **16**. C-, H- und N-Werte wurden verbrennungsanalytisch erhalten, die Cl-Werte durch potentiometrische Titration.

7.4. Schwingungsspektren. Die IR-Spektren wurden mit Hilfe des Perkin-Elmer-Gerätes 457 registriert, es fanden Nujol- bzw. Hostaflonölverreibungen und KBr-Scheiben Verwendung. Für die RAMAN-Spektren stand das Cary 83-Gerät mit Laser-Anregung (5145 Å) zur Verfügung.

Der Fonds der Deutschen Chemischen Industrie unterstützte dieser Arbeit in dankenswerter Weise.

Literatur

[1] K. DEHNICKE, Chimia [Aarau] **27**, 309 (1973; s. dort weitere Literatur.
[2] K. DEHNICKE u. H. LEIMEISTER, Z. Naturforsch. **26b**, 1101 (1971).
[3] R. NEWMAN u. R. BADGER, J. Amer. chem. Soc. **74**, 3545 (1952).
[4] R. BROWN, Acta crystallogr. [Copenhagen] **14**, 711 (1961).
[5] E. NACHBAUR u. W. GOTTARDI, Mh. Chem. **97**, 115 (1966).

[6] W. GOTTARDI u. D. HENN, Mh. Chem. **100**, 1860 (1969).
[7] H. LEIMEISTER u. K. DEHNICKE, J. organometallic Chem. [Lausanne] **31**, C 3 (1971).
[8] W. THIEL, F. WELLER, J. LORBERTH u. K. DEHNICKE, Z. anorg. allg. Chem. **382**, 57 (1971).
[9] D. SEYBOLD u. K. DEHNICKE, Z. anorg. allg. Chem. **361**, 277 (1968).
[10] N. Q. DAO u. D. BREITINGER, Spectrochim. Acta [Oxford] **27A**, 905 (1971).
[11] Dissertation H. LEIMEISTER, Universität Marburg 1974.
[12] R. J. H. CLARK, A. G. DAVIES u. R. J. PUDDEPHATT, J. Amer. chem. Soc. **90**, 6923 (1968).
[13] W. F. EDGELL u. C. H. WARD, J. mol. Spectroscopy **8**, 343 (1962).
[14] D. DAVIES u. J. J. BLUHM, Acta crystallogr. [Copenhagen] **8**, 125 (1955).
[15] J. E. LANKASTER u. N. COLTHUP, J. chem. Physics **22**, 1149 (1954).
[16] K. HÖHNE, J. JANDER, K. KNUTH u. D. SCHLEGEL, Z. anorg. allg. Chem. **386**, 316 (1971).
[17] B. C. PANT, J. organometallic Chem. [Lausanne] **24**, 697 (1970).
[18] B. WALTHER u. C. ROCKSTROH, J. organometallic Chem. [Lausanne] **42**, 41 (1972).
[19] B. C. PANT u. J. G. NOLTES, J. organometallic Chem. [Lausanne] **36**, 293 (1972).
[20] R. N. BROWN, Acta crystallogr. [Copenhagen] **14**, 711 (1961).
[21] H. SIEBERT, Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der anorganischen Chemie, Springer, Berlin/Göttingen/Heidelberg/New York, 1966, S. 82.
[22] J. E. DEVIA u. J. C. CARTER, Spectrochim. Acta [Oxford] **29A**, 613 (1973).
[23] J. STRÄHLE u. K. DEHNICKE, Z. anorg. allg. Chem. **338**, 287 (1965).

Bei der Redaktion eingegangen am 28. Oktober 1974.

Anschr. d. Verf.: Dr. H. LEIMEISTER und Prof. Dr. K. DEHNICKE, Fachbereich Chemie d. Univ. Marburg, BRD-355 Marburg, Lahnberge