

Di-trichloracetimid; IR-Spektrum und Kristallstruktur

Di-trichloroacetimide;
IR Spectrum and Crystal Structure

Ute Patt-Siebel, Ulrich Müller*,
Petra Klinzing und Kurt Dehnicke

Fachbereich Chemie der Universität Marburg,
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg/Lahn

Z. Naturforsch. **44b**, 370–372 (1989);
eingegangen am 19. Dezember 1988

Di-trichloroacetimide, Synthesis,
IR Spectra, X-Ray

Di-trichloroacetimide, $\text{HN}(\text{COCCl}_3)_2$, was prepared by the reaction of trichloroacetic acid with trithiazylchloride at 60 °C. The compound was characterized by its IR spectrum as well as by an X-ray structure determination: Space group $P1$, $Z = 2$, 1662 observed independent reflexions, $R = 0.034$. Lattice dimensions at 17 °C: $a = 640.9(2)$; $b = 924.1(3)$; $c = 943.0(2)$ pm; $\alpha = 92.11(2)^\circ$; $\beta = 106.53(3)^\circ$; $\gamma = 99.02(3)^\circ$. The compound forms the *Z,Z*(*trans-trans*) isomer. There is no intermolecular hydrogen-bonding.

Di-trichloracetimid wurde erstmalig im Jahre 1906 aus Trichloracetnitril und Trichloressigsäure erhalten [1]. Nach einer Patentvorschrift kann man es auch aus Ammoniumsulfat und Trichloressigsäure herstellen [2]. Eine Bildungsreaktion von Di-trichloracetimid besteht auch in der Umsetzung von Trichloressigsäure mit S_4N_4 [3, 4].

Wir erhielten diese Verbindung bei Versuchen zur Herstellung von Acetylderivaten des Trithiazylchlorids. Setzt man Trichloressigsäure mit Trithiazylchlorid einige Stunden bei 60 °C um, so bildet sich Di-trichloracetimid gemäß Gl. (1):



Daneben kommt es auch zur Bildung von Trichloracetamid:



Die Abtrennung des Di-trichloracetimids erfolgt durch Filtration der nach dem Abkühlen entstandenen Kristalle.

Die Zuordnung des IR-Spektrums von $\text{HN}(\text{COCCl}_3)_2$ (Tab. I) kann in Anlehnung an Un-

Tab. I. IR-Spektrum von $\text{HN}(\text{COCCl}_3)_2$.

cm^{-1}	Int.*	Zuordnung
3395	st	νNH
3385	st	νNH
1790	st, br	Imid I
1740	m	νCO
1485	st	Imid II
1210	s	$\nu_s\text{CNC}$
1165	st, br	Imid III
950	m	$\nu\text{C}-\text{C}$
820	st, br	$\nu_{\text{as}}\text{CCl}_3$
670	st	Imid V
610	m-st	Imid IV
560	m	Imid IV

* st = stark, m = mittel, s = schwach, br = breit.

tersuchungen von Uno und Mitarbeitern erfolgen, die Zusammenhänge zwischen Strukturen und IR-Spektren von Diimiden diskutiert haben [5, 6]. Das Spektrum ist recht ähnlich dem des *Z,Z*-Isomeren von Diacetimid [5], mit Ausnahme der CO-Valenzschwingung mit mittlerer Intensität bei 1740 cm^{-1} , die im Diacetimid nicht auftritt, wohl aber in den Spektren der höheren Homologen Dipropion- und Dibutyrimid [5]. Die NH-Valenzschwingungsbande des $\text{HN}(\text{COCCl}_3)_2$ erscheint als scharfes Dublett bei $3395/3385 \text{ cm}^{-1}$, wofür als Ursache die auch in anderen Fällen [5, 6] zugrunde gelegte FERMI-Resonanz mit der Oberschwingung bei 1740 cm^{-1} in Betracht kommt. Die Frequenzlage und die scharfe Bandenkontur lassen eindeutig das Fehlen von Wasserstoffbrücken erkennen [7].

Nach der Kristallstrukturanalyse (Tab. II) liegt das Di-trichloracetimid als *Z,Z*-Isomeres vor (Abb. 1). Da auch die Atome Cl(13) und Cl(23) fast genau in der Ebene des Molekülgerüsts liegen, erfüllt es in guter Näherung die Symmetrie C_{2v} . Das Wasserstoffatom wird von den Chloratomen Cl(11),

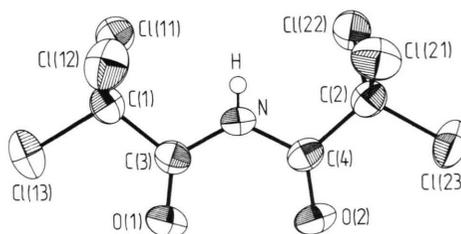


Abb. 1. Das $\text{HN}(\text{COCCl}_3)_2$ -Molekül mit Ellipsoiden der thermischen Schwingung (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 17 °C, ausgenommen das H-Atom).

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Ulrich Müller.

Gitterkonstanten	$a = 640,9(2)$ pm; $\alpha = 92,11(2)^\circ$ $b = 924,1(3)$ pm; $\beta = 106,53(3)^\circ$ $c = 943,0(2)$ pm; $\gamma = 99,02(3)^\circ$
Zellvolumen	$524 \cdot 10^{-3}$ m ³
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle	$Z = 2$
Dichte (berechnet)	$\rho = 1,95$ g · cm ⁻³
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, P1
Meßgerät	Vierkreisdiffraktometer, Enraf-Nonius CAD4
Strahlung	MoK α (Graphit-Monochromator), $\lambda = 71,07$ pm
Meßtemperatur	17 °C
Zahl der Reflexe zur Gitterkonstantenberechnung	25; $7^\circ \leq \theta \leq 24^\circ$
Meßbereich, Abtastungsmodus	$\theta < 25^\circ$; ω -scan; $\Delta\omega = 1,2^\circ$
Zahl der gemessenen Reflexe	2034
Zahl der unabhängigen Reflexe	1836
Zahl der unbeobachteten Reflexe	174 mit $F < 2\sigma(F)$
Korrekturen	Lorentz- und Polarisationsfaktor, keine Absorptionskorrektur ($\mu = 14,9$ cm ⁻¹)
Strukturlösung	Direkte Methoden
Verfeinerung	Minimieren von $\sum w(F_o - F_c)^2$, $w = 1/\sigma^2(F)$ anisotrop, H-Atom isotrop
Verwendete Rechenprogramme	[10–13]
Atomformfaktoren, $\Delta f'$, $\Delta f''$	[14, 15]
$R = \sum(F_o - F_c)/\sum F_o $	3,7% für 1662 beobachtete Reflexe
$wR = [\sum w(F_o - F_c)^2/\sum wF_o^2]^{1/2}$	3,4%

Tab. II. Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von HN(COCCl₃)₂.

Cl(12), Cl(21) und Cl(22) umhüllt und kann deshalb keine Wasserstoffbrücken zu Nachbarmolekülen eingehen. Verglichen zum (Z,Z)-Diacetimid, dessen Struktur allerdings weniger genau bekannt ist [8], zeigen sich keine signifikanten Unterschiede in den Bindungslängen (Tab. III). Im Vergleich zur sehr genau bestimmten Struktur des (E,Z)-Diacetimids [9] erkennt man kleinere Unterschiede: dort sind die

C=O-Bindungen mit 121,1 und 122,3 pm etwas länger, bedingt durch N–H...O=C-Brücken, und die CN-Bindungen sind geringfügig länger. Dagegen sind die C–C-Bindungen etwa 5 pm kürzer als in unserem Falle.

Im Kristall sind die HN(COCCl₃)₂-Moleküle parallel zueinander gepackt (Abb. 2). Sie bilden Schichten, die parallel zur *a,b*-Ebene liegen und auf deren

C(1)–Cl(11)	175,7(3)	C(2)–Cl(21)	178,8(3)
C(1)–Cl(12)	177,3(3)	C(2)–Cl(22)	175,4(3)
C(1)–Cl(13)	174,5(3)	C(2)–Cl(23)	174,1(3)
C(1)–C(3)	154,7(4)	C(2)–C(4)	154,9(4)
C(3)–O(1)	118,6(3)	C(4)–O(2)	118,1(3)
C(3)–N	137,5(4)	C(4)–N	137,3(4)
N–H	66(3)		
Cl(11)–C(1)–Cl(12)	109,2(2)	Cl(21)–C(2)–Cl(22)	109,2(2)
Cl(11)–C(1)–Cl(13)	110,4(2)	Cl(21)–C(2)–Cl(23)	109,6(2)
Cl(12)–C(1)–Cl(13)	109,8(2)	Cl(22)–C(2)–Cl(23)	110,6(2)
C(3)–C(1)–Cl(11)	110,3(2)	C(4)–C(2)–Cl(21)	106,1(2)
C(3)–C(1)–Cl(12)	107,1(2)	C(4)–C(2)–Cl(22)	110,9(2)
C(3)–C(1)–Cl(13)	110,0(2)	C(4)–C(2)–Cl(23)	110,3(2)
C(1)–C(3)–O(1)	122,4(3)	C(2)–C(4)–O(2)	121,8(3)
C(1)–C(3)–N	113,2(2)	C(2)–C(4)–N	113,4(2)
O(1)–C(3)–N	124,4(3)	O(2)–C(4)–N	124,8(3)
C(3)–N–C(4)	125,5(3)		

Tab. III. Bindungsabstände [pm] und Winkel [Grad] im (Cl₃CO)₂NH.

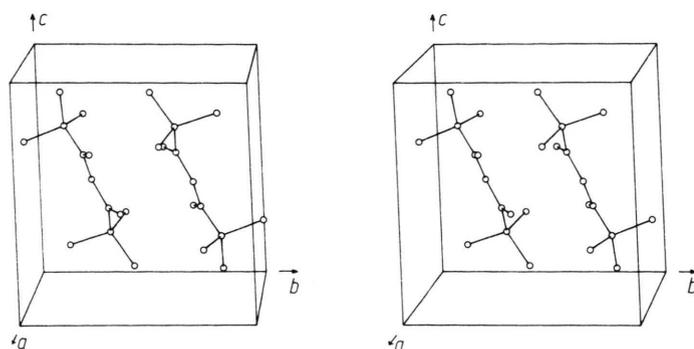


Abb. 2. Stereoskopische Ansicht der Elementarzelle.

Tab. IV. Atomkoordinaten und Parameter U [\AA^2] für den äquivalenten isotropen Temperaturfaktor [16] $\exp(-8\pi^2 U \sin^2 \theta / \lambda^2)$.

Atom	x	y	z	U
Cl(11)	-0,0393(1)	0,3784(1)	0,2567(1)	0,0568(3)
Cl(12)	0,1229(2)	0,1373(1)	0,1455(1)	0,0663(4)
Cl(13)	0,2690(2)	0,4337(1)	0,0858(1)	0,0695(4)
Cl(21)	0,2968(1)	-0,0310(1)	0,6257(1)	0,0612(4)
Cl(22)	0,1270(1)	0,2175(1)	0,7170(1)	0,0547(3)
Cl(23)	0,5541(1)	0,1619(1)	0,8851(1)	0,0692(4)
C(1)	0,1912(5)	0,3250(3)	0,2162(3)	0,045(1)
C(2)	0,3686(5)	0,1545(3)	0,7081(3)	0,044(1)
C(3)	0,3876(5)	0,3377(3)	0,3595(3)	0,041(1)
C(4)	0,4795(4)	0,2451(3)	0,6054(3)	0,041(1)
O(1)	0,5664(3)	0,4040(2)	0,3689(2)	0,061(1)
O(2)	0,6724(3)	0,2890(2)	0,6403(2)	0,061(1)
N	0,3331(4)	0,2644(3)	0,4721(3)	0,046(1)
H	0,227(5)	0,237(3)	0,461(3)	0,038(9)

Außenseiten sich nur Chloratome befinden. Tab. IV enthält die Atomkoordinaten*.

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen,

Experimenteller Teil

Trichloressigsäure war ein handelsübliches Präparat, Trithiazylchlorid wurde nach [17] aus SCl_2 und NH_4Cl hergestellt, CCl_4 vor Gebrauch über P_4O_{10} destilliert. Das IR-Spektrum wurde mit Hilfe eines Bruker-IFS-88-Interferometers aufgenommen; CsBr-Scheiben, Nujol-Verreibungen.

$\text{HN}(\text{COCCl}_3)_2$

10,89 g Trichloressigsäure (33,0 mmol) werden mit 7,4 g $(\text{NSCl})_3$ (30,55 mmol) versetzt und die Mischung 7 h bei 60°C gehalten. Nach dem Abkühlen filtriert man die blaßgelben Kristalle und kristallisiert aus wenig CCl_4 um. Ausbeute 3,5 g (37%, bez. auf $(\text{NSCl})_3$).

$\text{C}_4\text{HNCl}_6\text{O}_2$ (307,6)

Ber. C 15,61 H 0,33 N 4,55 Cl 69,11,
Gef. C 15,57 H 0,30 N 4,57 Cl 67,57.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für ihre Unterstützung.

unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 53496, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [1] H. Finger, J. Prakt. Chem. **74**, 153 (1906).
 [2] DBP 1222058, Farbwerke Hoechst (1961); Erf.: H. Klug und K. Kuclinka.
 [3] E. F. Francis, J. Chem. Soc. **1905**, 1836.
 [4] A. G. McDiarmid, J. Am. Chem. Soc. **78**, 3871 (1956).
 [5] T. Uno und K. Machida, Bull. Chem. Soc. Jpn. **34**, 545; 551; 821 (1961); **35**, 1226 (1962).
 [6] Y. Kuroda, Y. Saito, K. Machida und T. Uno, Bull. Chem. Soc. Jpn. **45**, 2413 (1972).
 [7] J. Weidlein, U. Müller und K. Dehnicke, Schwingungsspektroskopie, G. Thieme-Verlag, Stuttgart - New York (1988).
 [8] Y. Kuroda, Z. Taira, T. Uno und K. Osaki, Cryst. Struct. Commun. **4**, 321 (1975).
 [9] P. M. Matias, G. A. Jeffrey und J. R. Ruble, Acta Crystallogr. **B44**, 516 (1988).
 [10] U. Müller, CADLP, Programm zur Auswertung und Lp-Korrektur von Diffraktometerdaten, Universität Marburg (1971).
 [11] G. M. Sheldrick, SHELXS-86, Program for Crystal Structure Solution, Göttingen (1986).
 [12] G. M. Sheldrick, SHELX-76, Program for Crystal Structure Determination, Cambridge (1976).
 [13] C. K. Johnson, ORTEP, Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee (1965).
 [14] D. T. Cromer und J. B. Mann, Acta Crystallogr. **A24**, 321 (1968).
 [15] D. T. Cromer und D. Liberman, J. Chem. Phys. **53**, 1891 (1970).
 [16] W. C. Hamilton, Acta Crystallogr. **12**, 609 (1959).
 [17] W. L. Jolly und K. D. Maguire, Inorg. Synth. **9**, 102 (1967).