

ROLAND PAETZOLD und KLAUS AURICH

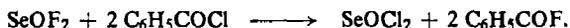
Die Polymorphie des Benzoesäureanhydrids

Aus dem Institut für Anorganische und Anorganisch-Technische Chemie
der Technischen Universität Dresden

(Eingegangen am 13. April 1962)

Benzoesäureanhydrid existiert in zwei polymorphen Modifikationen, die unterschiedliche Schmelzpunkte, Debye-Scherrer-Diagramme sowie Raman- und IR-Spektren ergeben. In der Schmelze, in Lösung und in den Kristallen der stabilen β -Modifikation besitzen die Benzoesäureanhydrid-Moleküle planare Struktur mit paralleler Anordnung der beiden CO-Gruppen. In den Kristallen der energiereicheren α -Modifikation liegt verminderte Konjugation zwischen Benzolringen und den Carbonylgruppen sowie ein kleineres Gesamtdipolmoment der beiden CO-Gruppen vor, deren mögliche Ursachen diskutiert werden. Rotationsisomere lassen sich in der Schmelze nicht nachweisen.

Im Verlaufe unserer Untersuchungen an Selen-Sauerstoff-Verbindungen¹⁾ haben wir versucht, u. a. das Seleninyldifluorid SeOF_2 aus Seleninyldichlorid SeOCl_2 mit Hilfe des von F. SEEL, K. BALLREICH und W. PETERS²⁾ empfohlenen Benzoylfluorids darzustellen. Dabei ergab sich³⁾, daß bei Verwendung von reinem Benzoylfluorid auch nach längerem Erhitzen auf 120° keine Umsetzung erfolgt. Die Reaktion verläuft vielmehr in umgekehrter Richtung:



Vermischt man dagegen ein benzoylchloridhaltiges Benzoylfluorid mit Seleninyldichlorid, dann fällt spontan ein Niederschlag von Selentetrachlorid aus. Die Untersuchungen ergaben, daß sich dieses nach der Reaktion:



bildet. Das aus dem Reaktionsgemisch isolierte und gut gereinigte Benzoesäureanhydrid zeigte deutlich Polymorphieerscheinungen, die unseres Wissens noch nicht beschrieben worden sind, obwohl diese Verbindung auch in den letzten Jahren Gegenstand zahlreicher Untersuchungen war.

Die Identifizierung erfolgte mit Hilfe der Raman- und IR-Spektroskopie. Das IR-Spektrum der Schmelze stimmt mit den im Sadtler-Katalog angegebenen gut überein⁵⁾. Die Raman-Spektren der kristallisierten und der geschmolzenen Substanz

1) XVIII. Mittel.: R. PAETZOLD, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

2) Chem. Ber. 92, 2117 [1959].

3) R. PAETZOLD und K. AURICH, Z. anorg. allg. Chem., 315, 72 [1962].

4) Eine ähnliche Reaktion ($\text{SeO}_2 + 4\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl} \rightarrow \text{SeCl}_4 + 2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2\text{O}$) wird von R. CH. PAUL u. a. angegeben: R. CH. PAUL und G. SINGH, Current Sci. 26, 391 [1957]; R. CH. PAUL, M. S. BAINS und G. SINGH, J. Indian chem. Soc. 36, 183 [1959].

5) Sadtler Standard Spectra, Nr. 2702 und 8693.

Die Raman- und IR-Spektren von Benzoesäureanhydrid

β-Modifikation		α-Modifikation		Schmelze	
RE	IR	RE	IR	RE	IR
—	—	—	—	170(5)	—
~232(0)	—	242(0)	—	—	—
~279(0)	—	~281(0)	—	292(1 b)	—
616(1)	617	615(1)	614	615(6)	617
—	—	—	668	—	—
690(0)	686	690(0)	685	—	691
708(1)	707	—	707	702(2)	706
728(0)?	—	—	—	—	—
789(1)	785	783(0)	785	783(2)	783
—	805	—	805	—	802
—	865	863(1)	854	854(1)	852
875(1)	876	—	876	870(3)	874
945(0)	944	944(1)	947	941(1)	940
1001(6)	1000	1000(10)	996	1000(10)	998
—	—	—	1009	—	—
—	1019	—	1023	—	1019
1031(0)	—	—	1034	—	—
—	1046	—	1046	—	1044
—	—	—	1061	—	—
—	1076	—	1076	—	1076
—	1105	—	1100	—	1097
—	1145	—	1135	—	1145
1162(2)	—	1161(1)	—	1162(3)	—
1176(2)	1173	—	1172	1178(3)	1175
1214(2)	1215	1209(1)	1215	1212(3)	1215
—	1258	—	1245	—	1245
1283(3)	1285	1278(2)	1285	1280(5)	1280
1316(1)	1317	—	1320	1317(1)	1317
—	1350	—	1345	—	1345
1452(1)	1455	—	1455	1454(1)	1455
1493(1)	1494	1494(0)	1494	1493(1)	1495
1537(1) T?	—	—	—	1546(1) T?	—
—	1587	—	—	—	1590
1598(10)	1603	1599(10)	1603	1598(9)	1603
—	1655	—	1660	—	—
—	1695	—	1695	—	—
1716(3)	1715	1722(2)	1724	1724(5)	1727
—	—	—	1782	—	—
1772(8)	1775	1781(7)	1793	1780(6)	1787
—	1820	—	1820?	—	—
—	1920	—	1920	—	1920
—	1980	—	1980	—	1980
—	—	—	—	2976(1)	—
—	—	—	—	3012(1) T?	—
3060(3)	—	3068(4)	—	3041(1)	—
3084(3)	—	—	—	3076(6)	—

Zeichenerklärung: T = Tripletanregung

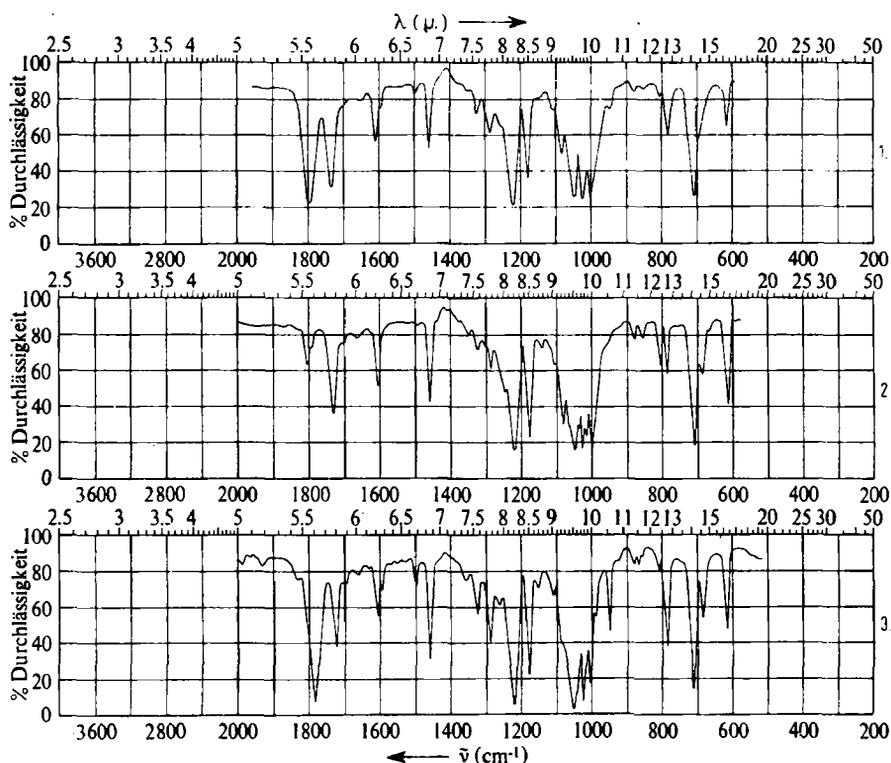
zeigen gegenüber den bei B. SUSZ und M. BERENSTEIN⁶⁾ sowie K. W. F. KOHLRAUSCH und Mitarbb.⁷⁾ angegebenen einige zusätzliche Linien, weshalb wir die gefundenen Spektren

⁶⁾ Arch. Sci. physiques natur. (V) 24, 182 [1942].

⁷⁾ K. W. F. KOHLRAUSCH, A. PONGRATZ und R. SEKA, Ber. dtsh. chem. Ges. 66, 1 [1933].

mitteilen (Tab.). Weiterhin wurde kryoskopisch das Molekulargewicht in Benzol ermittelt (ber. 226.2; gef. 232).

Das bei 1–2 Torr destillierte, noch flüssige Produkt erstarrt bei rascher Unterkühlung mit festem Kohlendioxyd zu einer glasigen, farblosen Masse. Erwärmt man diese auf 10–15°, so erfolgt Kristallisation zu langen, nadelförmigen Kristallen, die bei 22.2° schmelzen (α -Form). Wird das unterkühlte Destillat mit einem Glasstab gerieben oder angeimpft, so erhält man die bisher bekannte stabilere Modifikation, die nach unseren Untersuchungen den Schmp. 43.1° (korr.) besitzt (β -Form). Die gleiche Modifikation entsteht auch beim Impfen der Kristalle der α -Form mit einem Kristall der β -Form. Bei dieser Umwandlung wird fühlbare Wärme frei. Die Beobachtungen stehen im Einklang mit der Ostwaldschen Stufenregel. Die Darstellung der energiereicheren Modifikation gelingt besonders gut mit einem sehr reinen, frischen Destillat, sie kann aber auch in der oben beschriebenen Weise aus wieder aufgeschmolzenen Kristallen der β -Modifikation erhalten werden; allerdings wird diese Umwandlung mit zunehmendem Alter des Präparates immer schwieriger durchführbar.



Abbild. 1–3. IR-Spektren von Benzoesäureanhydrid
1. geschmolzene Probe, 2. α - und 3. β -Modifikation

Die Bestätigung der eben dargelegten Ergebnisse erhielten wir mit einem Benzoesäureanhydrid, das nach einem der bekannten Darstellungsverfahren (aus Benzoe-

säure und Acetanhydrid⁸⁾, Umkristallisation aus Benzol/Petroläther, 2malige Destillation i. Vak., Sdp._{0.5} 151°) gewonnen wurde.

Die Reflexe der Debye-Scherrer-Aufnahmen der beiden Modifikationen unterscheiden sich deutlich in bezug auf ihre Lage, ihre Zahl und ihre Intensitäten.

Zum weiteren Beweis der Existenz zweier Modifikationen des Benzoesäureanhydrids wurden die Infrarot- und Raman-Spektren der Schmelze und der beiden festen Modifikationen aufgenommen (Abbild. 1, 2, 3 und Tab.).

DISKUSSION

Ein Vergleich der IR-Spektren der beiden polymorphen Modifikationen zeigt, daß einige Banden starke Intensitätsänderungen erleiden, während ihre Wellenzahlen im wesentlichen unverändert bleiben. Aus dem bisher bekannten empirischen Material über den Zusammenhang zwischen den IR-Spektren ähnlich gebauter Verbindungen und der Struktur dieser Stoffe lassen sich Anhaltspunkte über die möglichen Ursachen der Polymorphie gewinnen.

Man erkennt (Tab.), daß die zwischen 1700 und 1800/cm auftretenden beiden CO-Valenzbanden in allen IR-Spektren einen Abstand von 60–70/cm haben, wie er bisher bei vielen Säureanhydriden gefunden wurde⁹⁾. Beide Banden erleiden jedoch beim Übergang vom Spektrum der β - zu dem der energiereicheren α -Form eine Frequenzerhöhung, die man nach den an anderen Säureanhydriden gemachten Erfahrungen^{9, 10)} auf eine Verminderung der Konjugation der CO-Bindungen mit den Benzolringen zurückführen kann. L. J. BELLAMY und Mitarbb.¹⁰⁾ vermuteten, daß die kürzerwellige CO-Bande von Säureanhydriden bei Änderung der Konjugation eine stärkere Frequenzabhängigkeit zeigt als die längerwellige. Das ist auch hier der Fall. Die kürzerwellige Bande erhöht ihre Lage um 18/cm, die längerwellige nur um 9/cm (Tab.). Auch in den Raman-Spektren der beiden Modifikationen treten im Gegensatz zu fast allen anderen Linien Frequenzänderungen der beiden Carbonylschwingungen auf (Tab.).

Diese Konjugationsänderung läßt sich auch durch die bei 1590/cm auftretende Bande belegen, die im Spektrum der β -Modifikation verstärkt auftritt. Eine Verstärkung dieser Bande, die bei aromatischen Verbindungen stets als Schulter der 1600/cm-Bande auftritt und die einer CC-Ringschwingung entspricht, tritt stets dann mit merklicher Intensität auf, wenn eine konjugationsfähige C₆H₅CO-Gruppierung vorliegt¹¹⁾. Ähnliches gilt für die bei 1500/cm ebenfalls einer CC-Ringschwingung entsprechende Bande. Hieraus folgt für die Moleküle der stabilen β -Modifikation eine ebene Anordnung der C₆H₅CO-Gruppierung. Wegen der großen Resonanzenergie der Anhydride nehmen BELLAMY und Mitarbb.¹⁰⁾ auch für die CO—O—CO-Gruppierung Planarität

⁸⁾ H. T. CLARKE und E. J. RAHRS, Ind. Engng. Chem. 15, 349 [1923]; entnommen aus „Organische Synthesen“, S. 85, Verlag Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1937.

⁹⁾ L. J. BELLAMY, Ultrarotspektrum und chemische Konstitution, S. 101, Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt 1955.

¹⁰⁾ L. J. BELLAMY, B. R. CONELLY, A. R. PHILPOTTS und R. L. WILLIAMS, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 64, 563 [1960].

¹¹⁾ L. J. BELLAMY, l. c. ⁹⁾, S. 57.

an, so daß für die stabilste Molekülstruktur des Benzoesäureanhydrids eine vollständig ebene Anordnung die wahrscheinlichste ist. Diese Struktur ergibt die höchstmögliche Resonanzenergie.

Außer der höheren Frequenzlage der beiden CO-Banden und der verminderten Intensität der 1500- und 1590/cm-Bande zeigen sich im Spektrum der energiereichen α -Modifikation auch bei 800/cm deutliche Intensitätsänderungen. In diesem Bereich treten CH-Waggingschwingungen auf, deren Intensität nach R. D. KROSS, V. A. FASSEL und M. MARGOSHES¹²⁾ ebenfalls von der π -Elektronendichte der Benzolringe abhängt.

Am auffälligsten ist die Intensitätsänderung der kürzerwelligen CO-Bande. Nach den von BELLAMY und Mitarbb.¹⁰⁾ sowie W. G. DAUBEN und W. W. EPSTEIN¹³⁾ an einer Reihe von Anhydriden vorgenommenen Untersuchungen ordnen wir die kürzerwellige Bande der symmetrischen CO-Valenzschwingung zu. Die im Spektrum der stabilen β -Modifikation zu beobachtende große Intensität dieser Bande, die auch im Raman-Spektrum die intensivere der beiden CO-Banden ist, erklärt sich durch die parallele Anordnung der beiden CO-Gruppen, die in offenkettigen Anhydriden vorliegt¹⁰⁾.

Im Spektrum der instabilen α -Modifikation hat diese Bande eine starke Intensitätsverminderung erfahren, was auf eine Abnahme des Gesamtdipolmomentes der beiden CO-Gruppen hinweist. Sieht man von dem vorerst nicht abschätzbaren Einfluß einer Änderung der zwischenmolekularen Dipolkräfte ab, dann könnte man dafür eine veränderte CO-O-CO-Gruppierung verantwortlich machen, in der die beiden CO-Gruppen nicht mehr parallel angeordnet sind. Es ist bemerkenswert, daß in den IR-Spektren der cyclischen Anhydride, in denen naturgemäß keine parallele Anordnung der CO-Gruppen vorliegen kann, ein ähnliches Intensitätsverhältnis der beiden CO-Banden beobachtet worden ist^{10, 12)}. Die Intensität der entsprechenden Raman-Linie sollte durch diese Strukturänderung keine wesentliche Veränderung erfahren, was auch der Fall ist, wie man aus der Tab. entnehmen kann.

Alle in den IR-Spektren der beiden Modifikationen beobachteten Unterschiede scheinen darauf hinzuweisen, daß in den Kristallen der instabilen α -Modifikation im Gegensatz zu denen der β -Form nichtebene Moleküle mit verminderter Konjugation zwischen den Benzolringen und den CO-Gruppen vorliegen. Die CO-Gruppen sind nicht parallel angeordnet. Beides verursacht nur geringere Resonanzenergie und höheren Energieinhalt der α -Form.

Hiernach liegt der Schluß nahe, zu untersuchen, ob in der Schmelze entsprechende rotationsisomere Molekülsorten vorliegen. Wir haben von dieser daraufhin bei +40° und -70° das IR-Spektrum aufgenommen, konnten aber trotz mehrstündiger Beobachtungszeit keinerlei Veränderungen bemerken, die auf ein evtl. vorhandenes Isomeriegleichgewicht schließen ließen. Auch nach 200stündigem Erhitzen auf 200° blieb das Spektrum unverändert. Wir nehmen daher an, daß in der Schmelze nur Moleküle der ebenen Form vorliegen. Dasselbe gilt für die Struktur des Benzoesäureanhydrids in Lösungen, wie BELLAMY und Mitarbb. aus der Konstanz des Intensitäts-

¹²⁾ J. Amer. chem. Soc. **78**, 1332 [1956].

¹³⁾ J. org. Chemistry **24**, 1595 [1959].

verhältnisses der beiden CO-Banden in einer Reihe von Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität gefunden haben¹⁰⁾.

Es läßt sich daher schwingungsspektroskopisch nicht mit Sicherheit entscheiden, ob die Intensitäts- und Frequenzänderungen und die damit veränderten Konjugationsverhältnisse beim Übergang vom IR-Spektrum der stabilen β -Modifikation zu dem der energiereicheren α -Form auf eine veränderte Molekülstruktur der oben diskutierten Form oder allein auf unterschiedliche Gitterstruktur, d. h. verschiedene räumliche Lagerung der Moleküle, zurückzuführen sind.

Die Einflüsse der zwischenmolekularen Kräfte der beiden Kristallgitter auf das Schwingungsspektrum, die ohne Zweifel vorhanden sind, lassen sich nicht abschätzen, da die Symmetrieverhältnisse unbekannt sind. Eine Röntgenkristallstrukturanalyse der beiden polymorphen Modifikationen könnte hier weiterhelfen.

Herrn Prof. Dr. Dr. Ing. E. h. A. SIMON† danken wir für sein Interesse an unseren Arbeiten und anregende Diskussion.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Benzoessäureanhydrid aus Benzoylchlorid und Seleninyldichlorid: Zu 0.2 Mol C_6H_5COCl , gelöst in 0.2 Mol CCl_4 , läßt man unter Rühren langsam 0.1 Mol $SeOCl_2$ zutropfen. Nach beendeter Umsetzung rührt man bei Raumtemperatur noch 30 Min. und saugt das ausgefallene $SeCl_4$ unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit auf einer G4-Fritte ab. Das $SeCl_4$ wird noch zweimal in trockenem CCl_4 aufgeschwemmt, danach abgesaugt und im trockenen Luftstrom getrocknet. Ausb. 94% d. Th.

Das CCl_4 des Filtrats wird i. Wasserstrahlvak. abdestilliert. Zur Destillation des $(C_6H_5CO)_2O$ verwendet man zunächst einen besonders langen Destillieraufsatz, in welchem sich vor Siedebeginn Benzoessäure und etwas $SeCl_4$ absetzen. Nach Beendigung der Abscheidung wird der Destillieraufsatz gegen einen normalen Claisen-Aufsatz ausgetauscht und das Benzoessäureanhydrid destilliert. Sdp._{1.0} 155–159°. Die Destillation wird in gleicher Weise wiederholt: Sdp._{1.0} 157–158°; Schmp. 43.1° (korr.).

Darstellung der α -Modifikation des Benzoessäureanhydrids (Schmp. 22.2°): Das Destillat wird vorsichtig auf +10° abgekühlt. Bei weiterer Abkühlung mit festem CO_2 erstarrt das Benzoessäureanhydrid zu einer durchsichtigen, glasigen Masse. Überläßt man die Substanz bei 10–12° der langsamen Erwärmung, so beginnt nach wenigen Minuten die Kristallisation in strahligen Büscheln und ist nach einer Stunde vollständig. Da die so erhaltene Modifikation instabil ist, gestaltet sich die Entnahme einer Probe zur Schmp.-Bestimmung recht schwierig; sehr oft tritt dabei eine Umwandlung in die stabile Modifikation ein. Zur Schmp.-Bestimmung wurde deshalb mit der gesamten Substanzmenge eine thermische Analyse durchgeführt.

Infrarot-Aufnahmen: Für die Aufnahmen verwendeten wir das Spektralphotometer UR 10 des VEB Carl Zeiß, Jena, das mit einer Kühlzelle¹⁴⁾ ausgerüstet wurde. Einen Tropfen der Substanz brachten wir in kapillarer Schicht zwischen die auf 80° vorgewärmten KBr-Scheiben und setzten diese in die ebenfalls vorgewärmte Halterung. Die Kühlzelle wurde nach Einbau der Halterung mit Hilfe einer Ölpumpe evakuiert und bei ca. +36° eine Aufnahme von der flüssigen Substanz gemacht (Abbild. 1). Danach wurde das Dewar-Gefäß der Kühlzelle mit Methanol gefüllt und mit festem CO_2 langsam auf –75° abgekühlt. Nach einer Stunde wurde

¹⁴⁾ Wir danken Herrn Dipl.-Chem. FÖRSTER für die freundliche Überlassung der Kühlzelle.

das Spektrum der so unterkühlten Schmelze aufgenommen. Es unterscheidet sich von dem der Abbild. 1 nur dadurch, daß die Intensität aller Banden gleichartig reduziert ist. Wir teilen es daher nicht mit.

Die Kühlmischung wurde entfernt und die Kühlzelle zur langsamen Erwärmung im Spektrographen belassen, wobei das Gerät fest auf eine Wellenzahl eingestellt wurde, bei der (nach einem Vorversuch) eine Intensitätsänderung zu erwarten war (944 oder 1775/cm). Bei ca. 0° setzte nach 30 Min. die Kristallisation der instabilen Modifikation ein. Ihr Spektrum wurde bei -5° aufgenommen (Abbild. 3).

Zur Erzeugung der stabilen Modifikation wurden die KBr-Scheiben aus der Halterung genommen, einige Impfkristalle an die Fuge zwischen die Scheiben gebracht und diese sofort wieder eingesetzt. Da die Scheiben während des Animpfens nicht fest eingespannt waren, ist es möglich, daß die etwas größeren Intensitäten dieses Spektrums (Abbild. 2) auf eine veränderte Schichtdicke zurückzuführen sind.

Raman-Aufnahmen: Die Schmelze wurde mit dem GH-Spektrographen der Fa. Steinheil, München, aufgenommen. Die Spektren der beiden Modifikationen erhielten wir mit einem im Institut gebauten Festkörperspektrographen. Als Lichtquelle dienten sechs wassergekühlte Quecksilberbrenner¹⁵⁾. Die Primär- und Sekundärfilterung erfolgte mit Metallinterferenzfiltern. Zur Anregung wurde die H γ -Linie benutzt. Die auf Agfa-Raman-Platten photographierten Spektren wurden zur Auswertung mit dem Lirepho der Fa. VEB Carl Zeiß, Jena, photometriert. Die Intensität der jeweils stärksten Linie ist mit 10 bezeichnet worden.

¹⁵⁾ G. HEINTZ und A. SIMON, Z. physik. Chem. [Leipzig] 216, 67 [1961].