

Manfred Weidenbruch und Susanne Böke

Darstellung und thermisches Verhalten von Pentachlorbenzoesäure-Derivaten

Aus dem Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule Aachen

(Eingegangen am 3. September 1969)

Die Umsetzung von Metallsalzen mit Pentachlorbenzoesäure (1) führt zur Bildung ionisch und kovalent aufgebauter 1-Derivate, die IR-spektroskopisch charakterisierbar sind. Während 1 zum Pentachlorbenzol decarboxyliert wird, führt die Pyrolyse seiner Derivate in Abhängigkeit vom Zentralelement zu Octachlorxanthon (7), Pentachlorbenzoesäureanhydrid (3), Pentachlorbenzoesäurechlorid (5) und zu Pentachlorphenylmetall-Verbindungen.

Preparation and Thermal Behaviour of Pentachlorobenzoic Acid Derivatives

The reaction of pentachlorobenzoic acid (1) with metal salts yields ionic and covalent derivatives of 1, which can be characterised by i.r.-spectroscopy. Decarboxylation of 1 leads to pentachlorobenzene. The pyrolysis of the derivatives of 1 gives octachloro xanthone (7), pentachlorobenzoic acid anhydride (3), pentachlorobenzoyl chloride (5), and pentachlorophenylmetal compounds, depending on the central element.

In früheren Arbeiten^{1,2)} hatten wir über die Darstellung und Eigenschaften anorganischer Pentafluorbenzoesäure-Derivate berichtet. Die hierbei isolierten Verbindungen ließen sich IR-spektroskopisch in zwei deutlich voneinander abgesetzte Substanzklassen einordnen: Die salzartig aufgebauten Pentafluorbenzoate der stärker basischen Metalle mit $\nu_{\text{as}}\text{C}=\text{O}$ unterhalb 1650/cm und die überwiegend kovalent gebundenen Pentafluorbenzoyloxy-Verbindungen, z.B. $\text{Si}(\text{O}_2\text{CC}_6\text{F}_5)_4$, $(\text{C}_6\text{F}_5\text{CO}_2)_2\text{BOB}(\text{O}_2\text{CC}_6\text{F}_5)_2$ usw. mit einer Frequenzlage von $\nu_{\text{as}}\text{C}=\text{O}$ oberhalb 1700/cm.

Diese chemisch recht beständigen Substanzen gingen bei der Thermolyse charakteristische Abbaureaktionen ein unter Bildung polyfluorierter aromatischer^{1,2)}, heterocyclischer^{1,2)} und organometallischer²⁻⁴⁾ Verbindungen, die durch gezielte Synthese teilweise nur schwer oder in unbefriedigenden Ausbeuten darstellbar waren.

Im Rahmen unserer Untersuchungen über perhalogenierte Carbonsäuren war es nun für uns von Interesse, inwieweit Darstellbarkeit und thermisches Verhalten von Derivaten der Pentachlorbenzoesäure mit dem Reaktionsverhalten der Pentafluorbenzoate korrespondierten.

¹⁾ P. Sartori und M. Weidenbruch, *Angew. Chem.* 77, 1076 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* 4, 1072 (1965).

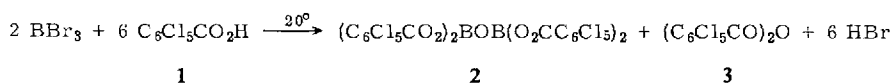
²⁾ P. Sartori und M. Weidenbruch, *Chem. Ber.* 100, 3016 (1967).

³⁾ M. Schmeißer und M. Weidenbruch, *Chem. Ber.* 100, 2049 (1967).

⁴⁾ J. E. Connett, A. G. Davies, G. B. Deacon und J. H. S. Green, *Chem. and Ind.* 1965, 512; *J. chem. Soc. [London] C* 1966, 106.

Obleich über die Darstellung der Pentachlorbenzoesäure (**1**) bereits 1887 berichtet wurde⁵⁾, waren bisher mit Ausnahme des Natrium-⁶⁾ und des Bariumsalses⁵⁾ keine Metallpentachlorbenzoate beschrieben worden. Erst *Deacon* und *Felder*⁷⁾ brachten eine Zusammenstellung über die Darstellung und die IR-Spektren einiger Pentachlorbenzoate.

Die von uns in die Untersuchung des thermischen Verhaltens eingesetzten Derivate von **1** wurden im Falle des Natrium-, Zink- und Cadmiumsalzes einfach durch Neutralisation der Säure in wäßr. Lösung und Trocknen des ausgefallenen Salzes bei 150°/0.01 Torr in wasserfreier Form isoliert. Die außerordentlich hydrolyseempfindlichen Pentachlorbenzoyloxy-Verbindungen des Bors, Aluminiums und Siliciums wurden durch Umsetzung der entsprechenden Halogenide mit **1** in absol. Benzol erhalten, wobei es beim Einsatz von BBr₃ schon bei Raumtemperatur zur Bildung des Diboroxans **2** kam:



Die Darstellung von Pentachlorbenzoesäureanhydrid (**3**) gelang nur durch Umsetzung von Silberpentachlorbenzoat mit Pentachlorbenzoesäurechlorid. Versuche, **3** durch Reaktion der Säure mit wasserentziehenden Mitteln zu gewinnen, führten beim Einsatz von konz. Schwefelsäure zur Decarboxylierung und Bildung von Pentachlorbenzol, während mit Acetanhydrid ausschließlich das gemischte Anhydrid C₆Cl₅CO—O—COCH₃ resultierte.

Infrarotspektren

Tab. 1. CO-Valenzschwingungen der Pentachlorbenzoesäure und einiger ihrer Derivate (fest in KBr)

Verbindung	$\nu_{\text{as}}\text{C}=\text{O}$ [cm ⁻¹]	Verbindung	$\nu_{\text{as}}\text{C}=\text{O}$ [cm ⁻¹]
1 C ₆ Cl ₅ CO ₂ H	1724	Hg(O ₂ CC ₆ Cl ₅) ₂ ⁷⁾	1626
3 (C ₆ Cl ₅ CO) ₂ O	1825 1755	Al(O ₂ CC ₆ Cl ₅) ₃ ^{a)}	1610
4 C ₆ Cl ₅ CO—O—COCH ₃	1832 1750	Cd(O ₂ CC ₆ Cl ₅) ₂	1595
5 C ₆ Cl ₅ COCl	1795 1755	Zn(O ₂ CC ₆ Cl ₅) ₂	1570
2 [(C ₆ Cl ₅ CO ₂) ₂ B] ₂ O ^{a)}	1760	NaO ₂ CC ₆ Cl ₅ ·2H ₂ O ⁷⁾	1575 1566
6 Si(O ₂ CC ₆ Cl ₅) ₄ ^{a)}	1755	AgO ₂ CC ₆ Cl ₅	1560

a) Fest in Nujol.

Die Lage der $\nu_{\text{as}}\text{C}=\text{O}$ -Frequenz im IR-Spektrum (Tab. 1) ist deshalb von Interesse, da sie einen wichtigen Hinweis auf den Bindungszustand zu vermitteln vermag. Nach den bisherigen Untersuchungen^{8,9)} ist sie weitgehend massenunabhängig und

⁵⁾ A. Claus und A. W. Bucher, Ber. dtsh. chem. Ges. **20**, 1621 (1887).

⁶⁾ D. E. Pearson, D. Cowan und J. D. Becker, J. org. Chemistry **24**, 504 (1959).

⁷⁾ G. B. Deacon und P. W. Felder, Austral. J. Chem. **20**, 1587 (1967).

⁸⁾ J. O. Halford, J. chem. Physics **24**, 830 (1956).

⁹⁾ S. Forsen, Spectrochim. Acta [London] **18**, 595 (1962).

spricht aufgrund der Resonanzmöglichkeit innerhalb der Carboxylat-Funktion auch auf die Elektronendichte am zweiten Sauerstoffatom an¹⁰⁾.

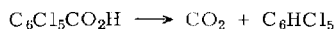
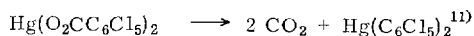
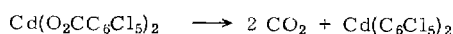
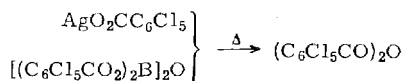
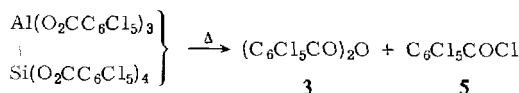
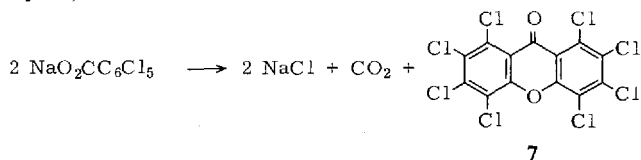
Wie bei den Pentafluorbenzoaten²⁾ liegen damit auch hier zwei deutlich unterschiedene Substanzklassen vor: Die salzartig aufgebauten Pentachlorbenzoate der stärker basischen Metalle vom Strukturtyp $C_6Cl_5CO_2^{\ominus}M^{\oplus}$ ($M = Na, Ag, 1 \text{ Val Zn, Cd, Hg, Al}$) mit weitgehend ungestörter Resonanz innerhalb der CO_2 -Gruppierung, bei denen $\nu_{as}C=O$ zwischen 1560 und 1630/cm lokalisiert ist, und die überwiegend kovalent gebundenen 1-Derivate vom Typ C_6Cl_5COX ($X = OH, O_2CC_6Cl_5, OSi =, OB =$ usw.) mit einer Frequenzlage von $\nu_{as}C=O$ oberhalb 1700/cm.

Thermisches Verhalten der Pentachlorbenzoesäure-Derivate

Während die Thermolyse von Derivaten der Pentafluorbenzoesäure in den meisten Fällen eindeutig abläuft und jeweils eine dominierende Reaktionskomponente liefert^{1, 2)}, führt der thermische Abbau der entsprechenden 1-Derivate vornehmlich zu komplexen Gemischen. Lediglich die Pyrolysen des Natrium- und des Cadmiumsalzes verlaufen einheitlich unter Bildung von Octachlorxanthon (7) bzw. von Bis-pentachlorphenyl-cadmium und eröffnen damit einen präparativ einfachen Zugang zu diesen Verbindungen.

Das gegenüber den Pentafluorbenzoaten abweichende Reaktionsverhalten ist auf zwei Faktoren zurückzuführen: Einmal auf die höheren Zersetzungstemperaturen der 1-Derivate und zum anderen auf die geringere Bindungsenergie der $C-Cl$ -Bindung ($C-F$: ca. 110, $C-Cl$: ca. 80 kcal/g-Atom), durch die Seitenreaktionen unter Angriff auf den C_6Cl_5 -Rest möglich werden.

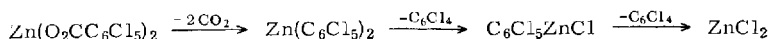
Insgesamt fanden wir folgende Reaktionsmöglichkeiten für den thermischen Zerfall von Pentachlorbenzoaten (angeführt sind nur die isolierten Hauptkomponenten der Thermolysen):



¹⁰⁾ F. Spinner, J. chem. Soc. [London] 1964, 4217.

¹¹⁾ G. B. Deacon und P. W. Felder, J. chem. Soc. [London] C 1967, 2313.

Das Bis-pentachlorphenyl-zink konnte durch Decarboxylierung von $Zn(O_2CC_6Cl_5)_2$ nicht in reiner Form erhalten werden. Eine Untersuchung dieser Zerfallsreaktion im Temperaturbereich von 200 bis 450° ergab einen stufenweise erfolgenden Abbau bis zum Zinkchlorid:



Überraschenderweise ließ sich bei keiner Reaktion die Bildung von Decachlorbenzophenon nachweisen (Decafluorbenzophenon bildet sich in ausgezeichneten Ausbeuten bei der Pyrolyse von Pentafluorbenzoaten des Bors und Siliciums^{1, 2)}). Verantwortlich hierfür war die hohe thermische Stabilität von **3**, das auch unter drastischen Reaktionsbedingungen (350° , Bombenrohr) nicht zum Keton decarboxylierte.

7¹²⁾ wurde durch spektroskopische Daten und durch die leicht erfolgende Adduktbildung mit Lewis-Säuren identifiziert. Die Inanspruchnahme der Carbonyl-Funktion bei der Adduktbildung äußerte sich im Absinken der $\nu_{as}C=O$ -Frequenz von $1672/cm$ in **7** auf $1580/cm$ im 1:1-Addukt $7 \cdot AlBr_3$. Im wesentlich stärker basischen Xanthon wurde eine analoge Verschiebung dieser Bande von $1663/cm$ in Xanthon auf $1500/cm$ in Xanthon $\cdot AlBr_3$ beobachtet¹³⁾.

Beschreibung der Versuche

Die IR-Spektren in KBr oder Nujol wurden mit dem Perkin-Elmer-Gitterspektrometer 521 und die UV-Spektren mit dem Perkin-Elmer-Spektrometer 350 aufgenommen. Zur Ermittlung der Zersetzungstemperaturen diente das Differentialthermoanalysegerät 404 der Firma Netzsch.

*Pentachlorbenzoesäure (1)*¹⁴⁾: In Abwandlung der Vorschrift wurden in einem 1-l-Reaktionsgefäß, dessen Boden aus einer Porzellanfritte bestand, 122 g (1 Mol) *Benzoesäure* und 1 g *Jod* in 375 ccm frisch dest. *Chlorsulfonsäure* unter Wasserkühlung gelöst. Das Reaktionsgefäß wurde auf $65-75^\circ$ erwärmt und durch den Frittenboden ein kräftiger Strom trockenen Cl_2 -Gases geleitet. Nach 4 Stdn. war die Chlorierung – erkennbar am Ausfallen von C_6Cl_6 – beendet. Ausb. 260 g (88%), Schmp. $195-200^\circ$, nach Sublimation bei $180^\circ/0.1$ Torr Schmp. 209° .

Tetrakis(pentachlorbenzoyloxy)-silan (6): Zu einer Suspension von 34.2 g **1** (116 mMol) in 150 ccm absol. Benzol wurden 4.9 g (29 mMol) $SiCl_4$ in 25 ccm Benzol getropft und die Mischung 5 Stdn. unter Rühren und Rückfluß erhitzt. Aus der in der Hitze homogenen Lösung fielen mit dem Fortschreiten der Reaktion farblose Kristalle aus, die nach dem Abkühlen unter Feuchtigkeitsausschluß abfiltriert, mit absol. Petroläther gewaschen und i. Vak. getrocknet wurden. Ausb. 23.8 g (69%), Schmp. $270-280^\circ$ (Zers.).

$C_{28}Cl_{20}O_8Si$ (1201.5) Ber. Si 2.34 C 27.97 Cl 59.01 Gef. Si 2.30 C 27.81 Cl 59.1

¹²⁾ A. Eckert und K. Steiner, Ber. dtsh. chem. Ges. **47**, 2628 (1914).

¹³⁾ D. Cook, Canad. J. Chem. **41**, 552 (1963).

¹⁴⁾ Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. V/3, S. 700, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1962.

Tetrakis(pentachlorbenzoyloxy)-diboroxan (2): Analog der Darstellung von **6** wurden 18.6 g (63 mMol) **1** mit 5.25 g (21 mMol) BBr_3 48 Stdn. bei 20° umgesetzt. Ausb. 9.45 g (74.5%) farblose Kristalle, Zers.-P. 285–300°.

$C_{28}B_2Cl_{20}O_9$ (1211.0) Ber. B 1.79 C 27.76 Cl 58.55 Gef. B 1.7 C 27.1 Cl 58.5

Aluminium-tris(pentachlorbenzoat): Darstellung analog **6** durch 48stdg. Erhitzen von 18.6 g (63 mMol) **1** mit 5.6 g (21 mMol) $AlBr_3$ in 100 ccm absol. Benzol. Ausb. 17.0 g (89%) farblose Kristalle, Zers.-P. 340–360°.

$C_{21}AlCl_{15}O_6$ (907.0) Ber. Al 2.97 C 27.81 Cl 58.63 Gef. Al 3.0 C 28.1 Cl 58.7

Pentachlorbenzoesäureanhydrid (3): Zu einer Suspension von 10 g (25 mMol) $AgO_2CC_6Cl_5$ in 125 ccm absol. Chlorbenzol wurde eine Lösung von 7.8 g (25 mMol) *Pentachlorbenzoylchlorid (5)* (aus **1** und $SOCl_2$) in 50 ccm Chlorbenzol getropft, die Mischung 5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, vom ausgefallenen $AgCl$ abgetrennt und das Chlorbenzol abdestilliert. Ausb. 13.7 g (96%) farbloses Festprodukt, das aus Benzin umkristallisiert wurde. 11.5 g (81%) farblose Kristalle, Schmp. 196–198°.

$C_{14}Cl_{10}O_3$ (570.7) Ber. C 29.46 Cl 62.12 Gef. C 29.8 Cl 62.2

Pentachlorbenzoesäure-essigsäure-anhydrid (4): 10 g (34 mMol) **1** und 50 ccm *Acetanhydrid* wurden unter Rückfluß erhitzt, bis kein Abdestillieren von Essigsäure mehr zu beobachten war. Beim Abkühlen fielen farblose Kristalle aus; aus Petroläther Ausb. 7.0 g (62%), Schmp. 106°.

$C_9H_3Cl_5O_3$ (335.4) Ber. C 32.23 H 0.90 Cl 52.85 Gef. C 31.9 H 0.8 Cl 53.4

Pyrolysen: Als Pyrolysegefäß diente jeweils eine Steckfalle mit eintauchendem wassergekühltem Sublimationsfinger, die über zwei mit flüssiger Luft gekühlte Fallen mit der Ölpumpe verbunden war und mit trockenem Stickstoff belüftet werden konnte. Die Pyrolysebedingungen sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Tab. 2. Pyrolysebedingungen der Pentachlorbenzoesäure-Derivate

Substanz	Temperatur/Torr	Isolierte Reaktionsprodukte Schmp. (Ausb. %)
$NaO_2CC_6Cl_5$	340°/0.01	7 , Schmp. 332° (39), CO_2 , $NaCl$
$[(C_6Cl_5CO_2)_2B]_2O$	300°/0.01	3a , Schmp. 196–199° (65), B_2O_3
$Al(O_2CC_6Cl_5)_3$	360°/0.01	3a , 5a , Schmp. 78–80°, CO_2
$Si(O_2CC_6Cl_5)_4$	280°/0.01	3a (48), 5a , SiO_2
$AgO_2CC_6Cl_5$	280°/0.01	3a (23), Ag_2O
$Cd(O_2CC_6Cl_5)_2$	340°/0.01	$Cd(C_6Cl_5)_2$ (65), CO_2
$C_6Cl_5CO_2H$	290°/Bombenrohr	$C_6HCl_5^a$, Schmp. 83–85° (73), CO_2

^{a)} Identifizierung durch Analyse, Schmp. und IR-Spektrogramm.

Octachlorxanthon (7): 10 g $NaO_2CC_6Cl_5$ (32 mMol) wurden i. Hochvak. langsam auf 340° erhitzt und 30 Min. bei dieser Temp. pyrolysiert. Die am Kühlfinger abgeschiedenen 5 g gelbes Sublimat wurden mit Benzol extrahiert und der benzolunlösliche Teil aus konz. Schwefelsäure umkristallisiert. Ausb. 3 g (ca. 40%) goldgelbe Blättchen, Schmp. 332° (unkorr.) (Lit.¹²⁾: 324°).

$C_{13}Cl_8O_2$ (471.8) Ber. C 33.10 Cl 60.12 Gef. C 32.7 Cl 59.6

UV (10^{-4} Mol/l in H_2SO_4): 2630, 3120, 3410 und 4720 Å.

IR (KBr): 1672 ($\nu_{as}C=O$), 1565, 1540, 1410, 1385, 1340, 1318, 1280, 1220, 1164, 1012, 953, 920, 828, 782, 735, 665, 642/cm.

Wird die Pyrolyse bei 320° durchgeführt, so kann neben **7** auch **3**, Schmp. 192–196°, gebildet werden.

Addukt 7 · AlBr₃: 488 mg (1 mMol) **7** und 500 mg (1.9 mMol) frisch sublimiertes AlBr₃ wurden in 100 ccm siedendem absol. Benzol gelöst. Nach 2stdg. Erhitzen fiel ein dunkelgelber Niederschlag mit Schmp. 310–315° (Zers.) aus.

C₁₃AlBr₃Cl₈O₂ (738.4) Ber. C 21.14 Br 32.47 Cl 38.41 Gef. C 22.0 Br 31.4 Cl 39.1

Bis(pentachlorphenyl)-cadmium: 9.5 g (13.5 mMol) Cd(O₂CC₆Cl₅)₂ wurden i. Hochvak. 30 Min. auf 340° erhitzt. Unter lebhafter CO₂-Entwicklung schieden sich am Kühlfinger 5.4 g (65%) hellgelb gefärbtes Cd(C₆Cl₅)₂ ab, das mit heißem Wasser und Alkalien erwartungsgemäß unter Bildung von C₆HCl₅ zersetzt wurde.

CdC₁₂Cl₁₀ (611.1) Ber. C 23.59 Cl 58.02 Cd 18.40 Gef. C 23.8 Cl 57.1 Cd 18.15

Pyrolyse von Zink-bis(pentachlorbenzoat): Jeweils 10 g (15.3 mMol) Zn(O₂CC₆Cl₅)₂ wurden i. Hochvak. schnell auf die angegebene Pyrolysetemperatur erhitzt. Die erhaltenen Sublimata wurden spektroskopisch und analytisch untersucht. Während bis 220°, bedingt durch anhaftendes Wasser, lediglich Bildung von *Pentachlorbenzoesäure* (**1**) zu beobachten war, trat oberhalb 360° merkliche Decarboxylierung zu hellgelben Sublimaten ein, deren IR-Spektren und die Reaktion mit Wasser zu Pentachlorbenzol das Vorliegen von Pentachlorphenyl-Zinkbindungen anzeigten. Gleichzeitig ließen sich in Abhängigkeit von Pyrolysetemperatur und -dauer mit Silbernitrat steigende Mengen an ionisch gebundenem Chlor nachweisen. Bei 380° und einer Pyrolysezeit von 2 Stdn. wurden z. B. 2.1 g eines Produktes mit den Analysendaten C 21.3, Cl 60.8, Zn 18.35 erhalten (ber. für C₆Cl₅ZnCl: C 20.58, Cl 60.75, Zn 18.67). Oberhalb 440° schließlich sublimierte reines Zinkchlorid, Schmp. 260°.

[339/69]